

I. Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens, die Zusammensetzung des Magnetkieses und das Vorkommen des Eisensulfurets im Meteoreisen; von C. Rammelsberg.

Eine Untersuchung meteorischen Schwefeleisens gab mir Anlaß zu einer Revision älterer Angaben über die Schwefelungsstufen des Eisens. Ich suchte dabei die Fragen zu beantworten: Wie sind die aus Eisen und Schwefel, oder aus Eisenoxyd und Schwefel in starker oder schwächerer Hitze entstehenden Producte zusammengesetzt? Welche Verbindung bleibt beim Erhitzen von Schwefelkies zurück? Bilden sich Eisensulfuret ( $\text{FeS}$ ) und Magnetkies auf demselben Wege unter Einfluß verschiedener Temperatur?

Zwar dürfte es überflüssig scheinen, diese Fragen jetzt noch zum Gegenstande neuer Untersuchungen zu machen, denn man nimmt im Allgemeinen an, daß sie durch die Versuche von Stromeyer<sup>1)</sup> und Berzelius gelöst sind. Das Nachfolgende wird indessen zeigen, daß sich dem scheinbar einfachen Gegenstande doch mehr als eine neue Seite abgewinnen läßt.

I. Verhalten des Schwefels zum Eisen in der Hitze.

Durch Erhitzen von Eisenfeile mit  $\frac{2}{3}$  Schwefel erhielt Proust ein Schwefeleisen, worin 37,5 Proc. Schwefel. Das ist 1,2 Proc. Schwefel mehr als im Sulfuret, und 2 Proc. weniger als im Magnetkies.

1) Gilb. Ann. Bd. 48, S. 183.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXI.

Später fand Berzelius, daß zur Bildung des reinen Sulfurets die Masse nicht ins Schmelzen kommen dürfe, weil sie sonst Eisen auflöst. Er vermuthet, daß sich dann eine niederere Schwefelungsstufe bilde. Andererseits aber, fügt er hinzu, darf auch kein Schwefel im Ueberschuß vorhanden seyn, weil sich sonst Magnetkies bildet. Da er indessen in seiner Vorschrift zur Darstellung des Sulfurets verlangt, daß aller überschüssige Schwefel abdestillirt werde, so bleibt eine Unklarheit der Angaben; denn die Bildung von Magnetkies kann auch nicht dem Schmelzen der Masse zugeschrieben werden, weil sich nicht annehmen läßt, daß in dieser weit höheren Temperatur noch Schwefel im Ueberschuß vorhanden seyn könnte.

Stromeyer führt nur an, daß das künstliche Schwefeleisen stets unverbundenes Eisen enthalte, und daher mit Säuren immer Wasserstoffgas gebe.

Man sieht hieraus, daß, den Angaben der Chemiker zufolge, Eisen und Schwefel in der Hitze je nach Umständen Sulfuret oder Magnetkies liefern. Daß ersteres ganz rein durch Glühen von Schwefelkies in Wasserstoffgas erhalten werde, hat bekanntlich H. Rose längst gezeigt, und daß es unter gleichen Umständen aus Magnetkies erhalten werde, lehren die Versuche von Plattner und Graf Schaffgotsch, die zugleich die beste Widerlegung der Ansicht sind, der Magnetkies habe die Zusammensetzung des Sulfurets.

Ich habe gewogene Mengen reinen Eisenoxys, aus oxalsaurem Eisenoxysdul durch Glühen an der Luft erhalten, in Wasserstoffgas reducirt, das reine Eisen mit überschüssigem Schwefel gemengt und erhitzt, und dabei verschiedene Temperaturen angewandt.

A. 2,853 Eisenoxys wurden reducirt; das Eisen wurde in einem kleinen Glaskolben mit Schwefel über der Lampe erhitzt, aber nicht geglüht. Die Masse wog 4,248. Hiernach geben 100 Th. Eisenoxys fast 149 Th. Schwefeleisen, welches enthält:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Schwefel} & 2,251 & = \quad 52,99 \\
 \text{Eisen} & 1,997 & = \quad 47,01 \\
 \hline
 & 4,248 & = 100.
 \end{array}$$

Dies ist sehr nahe Bisulfuret,  $\text{FeS}^2$ ,  
 2 At. Schwefel = 32 = 53,33  
 1 " Eisen = 28 = 46,67  
 60 = 100.

100 Thl. Eisenoxyd = 70 Eisen müßten 150 Th. Bisulfuret liefern.

B. a) Als dieses Product stärker erhitzt, d. h. mäfsig geglüht wurde, gab es Schwefel ab, und sein Gewicht war = 4,198.

b) 2,845 Eisenoxyd wurden reducirt und in gleicher Weise mit Schwefel geglüht. Das Product war = 4,2.

Hiernach geben 100 Th. Eisenoxyd

	a.	b.
	147,2	147,6
und das Schwefeleisen muß in 100 Thln. enthalten:		
Schwefel	52,43	52,58
Eisen	47,57	47,42
	100.	100.

Auf 10 At. Eisen kommen 19 At. Schwefel, aber offenbar ist das Ganze ein Gemenge und die Uebereinstimmung beider Versuche wohl nur zufällig.

C. Beide Producte wurden über der Gaslampe so stark geglüht, als das Glas es erlaubte. Dadurch reducirte sich unter Entwicklung von Schwefel das Gewicht von a auf 3,793, das von b auf 3,736.

100 Th. Eisenoxyd gaben mithin an Schwefeleisen

	a.	b.
	133	131,3

und diese enthalten

Schwefel	47,35	46,71
Eisen	52,65	53,29
	100.	100.

Dies ist nahezu Sesquisulfuret,  $\text{Fe}^2\text{S}^3$ ,

3 At. Schwefel = 48 = 46,15

2 " Eisen = 56 = 53,85

104 = 100.

100 Th. Eisenoxyd müssen 130 Th. desselben bilden.

Dafs das Eisensesquisulfuret wirklich auf diesem Wege entsteht, lehrt noch ein anderer Versuch, wobei weder das Eisen, noch das Product ihrem Gewichte nach bestimmt wurden.

2,819 des letztern verloren beim Glühen in Wasserstoffgas 0,372 = 13,2 Proc., indem Schwefel und Schwefelwasserstoff fortgingen. 0,879 des Rückstandes gaben durch Glühen bei Luftzutritt 0,798 Eisenoxyd = 0,5386 Eisen = 63,55 Proc.; es war also reines Sulfuret zurückgeblieben, so dafs 100 Th. des Schwefeleisens aus

Schwefel 44,84

Eisen 55,16

100.

bestehen, mithin etwas Sulfuret enthalten, während die beiden ersten Proben etwas Bisulfuret enthielten. Das reine Sesquisulfuret hätte in Wasserstoff 14,95 Proc. Schwefel verlieren müssen.

Nach den Angaben von Berzelius über die Darstellung des Sesquisulfurets und dessen Verhalten in der Hitze erscheint die angeführte Bildung und Erhaltung dieser Schwefelungsstufe befremdend, es ist jedoch daran zu erinnern, dafs Proust sowohl wie Buchholz und Gehlen durch Behandeln von gewöhnlichem Schwefeleisen mit Schwefel in schwacher Glühhitze das Sesquisulfuret erhalten haben.

Das Präparat C wurde in einem Porzellantiegel im Windofen zu einer porösen Masse von der Farbe des Magnetkieses geschmolzen. Sie war offenbar *Eisensulfuret*,  $\text{FeS}$ , allein es hatte sich leider ein Theil oxydirt, denn sie gab nur 33,8 Proc. Schwefel und verlor beim Glühen in Wasserstoff 2,67 Proc., indem sich Wasser bildete. Da 2,67 Sauerstoff 6,23 Eisen aufnehmen, um Eisenoxyd zu bilden, so bleibt ein Schwefeleisen mit 37,1 Proc. Schwefel übrig d. h. *Eisensulfuret*.

Zusammensetzung des gewöhnlichen Schwefeleisens. Verhalten desselben gegen Schwefel in der Hitze.

Wird Schwefel auf stark glühendes Eisen geworfen, so



kommt die Masse in Folge der augenblicklich entstehenden hohen Temperatur in Fluß, und man erhält ein homogenes mit vielen runden Blasenräumen erfülltes Product von einer Farbe, welche an Magnetkies erinnert. Zufolge seiner Darstellung kann es keine höhere Schwefelungsstufe enthalten, wohl aber unverbundenes Eisen. Die Proben welche ich untersucht habe, ließen sich sehr fein pulvern; die Menge des metallischen Eisens konnte also nur sehr gering seyn. Der Magnet zieht einzelne Partikel aus, und es bedurfte längerer Zeit, um auf solche Art 0,37 Grm. zu erlangen, in denen (durch Behandlung mit chlórsaurem Kali und Chlórwasserstoffsäure und Fällung mittelst Chlórbaryum usw.) 9,63 Proc. Schwefel enthalten waren. Es ist also wirklich eine kleine Quantität Eisen als solches dem Präparat beigemengt.

Das specifische Gewicht dieses Schwefeleisens fand ich = 5,067.

Verlust beim Glühen in Wasserstoff

a, 0,80 Proc.

b, 0,76

Durch fortgesetztes Glühen bei Luftzutritt wurden erhalten

Eisenoxyd	Eisen	(Schwefel)
a, 96,67 Proc.	= 67,67 Proc.	32,33 Proc.
b, 97,80 "	68,46 "	31,54 "
c, 97,73 "	68,41 "	31,58 "

Das gewöhnliche Schwefeleisen ist also kein Magnetkies, sondern Eisensulfuret mit kleinen Mengen Eisen oder einer niederen Schwefelungsstufe. Die gefundenen Zahlen entsprechen etwa 6 At. Eisen gegen 5 At. Schwefel,

$$5 \text{ At. Schwefel} = 80 = 32,26$$

$$6 \text{ " Eisen} = 168 = 67,74$$

$$\frac{248}{100}.$$

Ich bin geneigt, das Ganze für ein Gemenge von Eisensulfuret und Eisen zu halten, dessen Menge 11,1 bis 13,2 Proc. ausmachen würde. Allein sicherlich ist sie nicht so groß, denn die Genauigkeit der Versuche mit einem solchen

Präparat wird dadurch vermindert, daß das angewandte Eisen, obwohl Stabeisen, doch nie rein ist. Es wurde eine grössere Menge dieses Schwefeleisens fein gepulvert, mit überschüssigem Schwefel gemengt und im verschlossenen Tiegel im Ofen einige Stunden heftig geglüht. Die Masse war *nicht geschmolzen*, sondern nur so weit gesintert, daß sie sich ziemlich leicht zerbrechen liefs. Sie hatte die Farbe des Magnetkieses. Ihr spec. Gew. fand sich = 4,790.

In Wasserstoffgas verlor die Substanz nichts. 1,572 wurden durch Rösten in 1,442 Eisenoxyd verwandelt. 1,204 gaben nach der Oxydation durch chloresaures Kali und Chlorwasserstoffsäure 3,273 schwefelsauren Baryt = 0,44938 Schwefel. Hiernach enthält die Substanz

Schwefel 37,32

Eisen 64,19

101,51

Dies ist genau das Verhältnifs je eines At. Schwefel und Eisen, es ist also *Eisensulfuret*.

Das gewöhnliche Schwefeleisen kann sich aber auch in eine noch höhere Schwefelungsstufe verwandeln, wenn es mit Schwefel weniger stark erhitzt wird. Bei einem Versuche in einem Porzellantiegel über der Gaslampe blieb die Masse pulverig, zeigte ein spec. Gew. = 4,41 und verlor in Wasserstoff 12,6 Proc. Schwefel, reines Sulfuret hinterlassend. Es bestand also aus 55,6 Eisen und 44,4 Schwefel, gleich dem im Vorhergehenden (C) aus Eisen und Schwefel erhaltenen Product, und ist im Wesentlichen *Eisensesquisulfuret*.

In einem anderen Versuche nahmen 100 Th. gewöhnliches Schwefeleisen 20,4 Schwefel auf, und 100 Th. des Productes verloren in Wasserstoff 10,54 Schwefel. Der Rest war Sulfuret, denn er gab beim Rösten 90,75 Proc. Eisenoxyd. Mithin enthielt das Product

Eisensulfuret	89,46 =	{ Eisen	56,93	} 43,07
		{ Schwefel	32,53	
Schwefel	10,54 =		10,54	
				100.

war also ebenfalls im Wesentlichen Eisensesquisulfuret. Außerdem folgt aus diesem Versuche, daß das angewandte Schwefeleisen aus 68,55 Eisen und 31,45 Schwefel bestand, was mit den oben angeführten Resultaten übereinstimmt.

Verhalten des Schwefels zum Eisenoxyd.

Stromeyer hat durch mehrmalige Sublimation (!) von Eisenoxyd und Schwefel künstlichen Magnetkies, aus 40,15 Schwefel und 59,85 Eisen bestehend, erhalten.

Ich habe die Einwirkung beider Körper bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

A. Reines Eisenoxyd wurde, mit einem bedeutenden Schwefelüberschuß gemengt, in einem verschlossenen hessischen Tiegel im Windofen möglichst stark geglüht. Dennoch war die Masse nicht geschmolzen, sondern nur stark gesintert, hatte ein magnetkiesähnliches Ansehen und war in geringem Grade magnetisch.

Das frisch bereitete Präparat gab beim Rösten 90,93 Proc. Eisenoxyd, entsprechend 63,65 Proc. Eisen. Andere Proben lieferten 90,0 und 90,04 Eisenoxyd. Nimmt man das Fehlende für Schwefel, so stimmt die Zusammensetzung ganz genau mit der des *Eisensulfurets*  $\text{FeS}$ , worin 63,64 Eisen und 36,36 Schwefel enthalten sind. Dasselbe Präparat jedoch, welches 63,65 Proc. Eisen enthielt, verlor beim Glühen in Wasserstoffgas 2,06 Proc., während doch Eisensulfuret keinen Gewichtsverlust erleidet. Aber dieser Verlust bestand nur aus einer Spur Schwefel, im Uebrigen aus Sauerstoff, da bei der Reduction eine beträchtliche Menge Wasser sich gebildet hatte. Nimmt man die 2,06 Proc. ganz und gar als Sauerstoff, so enthält das Präparat

$$\begin{array}{lcl} \text{Eisenoxyd} & 6,87 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Sauerstoff} \quad 2,06 \\ \text{Eisen} \quad 4,81 \end{array} \right\} & 63,65 \\ \text{Schwefeleisen } 93,13 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Eisen} \quad 58,84 \\ \text{Schwefel} \quad 34,29 \end{array} \right\} & & \\ & & \underline{100.} \end{array}$$

Das Schwefeleisen selbst aber ist *Eisensulfuret*, insofern es 63,18 Proc. Eisen und 36,82 Proc. Schwefel enthält,

und die Einmischung des Eisenoxyds ist um so bemerkenswerther, als gerade dieses Präparat durch abermaliges Glühen des ursprünglichen und fein gepulverten mit Schwefel dargestellt war und zu den Versuchen nur Parthien aus der Mitte der Masse gewählt wurden. Es scheint also, daß die Gegenwart von Eisenoxyd nicht auf einer Oxydation beim Erkalten, durch Luftzutritt, sondern darauf beruhe, daß der Schwefel sich früher verflüchtigt, als alles Eisenoxyd von ihm zersetzt ist.

Wenn das zu diesen Versuchen benutzte Eisenoxyd alkalihaltig ist, so verändert sich das Präparat beim Liegen an der Luft sehr bald; festere Massen bekommen Risse, und nehmen am Gewicht zu.

Solche Proben lieferten beim Rösten weniger Eisenoxyd (88,35 Proc. in einem Versuche), und verloren in Wasserstoff 3,13 — 3,2 — 4,26 Proc. am Gewicht, wobei aber immer nur eine Spur Schwefel war. Mit Wasser gaben sie eine dunkelgrüne Flüssigkeit.

Wenn nun diese Versuche darthun, daß beim Glühen von Eisenoxyd und Schwefel kein Magnetkies, sondern Eisensulfuret gebildet wird, so konnte das von Stromeyer erhaltene entgegengesetzte Resultat vielleicht durch eine minder hohe Temperatur erlangt werden. Deshalb erhitze ich gewogene Mengen von Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel theils im Porzellantiegel, theils im Kolben auf der Lampe und erhielt gelbgraue Pulver, und zwar um so mehr derselben, je niedriger die Temperatur gehalten wurde. Die aus 100 Th. Eisenoxyd entstandene Menge des Productes war

1) 149,7	
2) 137,0	
3) 131,2	während 100 Th. Eisen-
4) 123,7	oxyd entsprechen
5) 122,1	150 Fe S <sup>2</sup>
6) 111,9	130 Fe <sup>2</sup> S <sup>3</sup>
7) 111,7	115,7 Fe <sup>2</sup> S <sup>3</sup>
8) 111,0	110 Fe S

Wenn die Producte sauerstofffrei, d. h. eisenoxydfrei wären, so würden sich aus Eisenoxyd und Schwefel je nach der Temperatur das Bisulfuret, das Sesquisulfuret und das Sulfuret bilden. Allein dem ist nicht ganz so, nur durch wiederholte Behandlung mit Schwefel erhält man zuletzt ein oxydfreies Product.

Von dem Product No. 3, welches seiner Menge nach ungefähr *Sesquisulfuret* war, in Wasserstoffgas 18,35 Proc. verlor ( $\text{Fe}^2\text{S}^3$  verliert 15,4 Proc.), beim Rösten 76,2 Proc. Eisenoxyd = 53,34 Eisen gab ( $\text{Fe}^2\text{S}^3 = 53,85 \text{ Fe}$ ), wurde eine gewisse Menge mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, wobei ein Theil sich auflöste; der Rückstand betrug 69,8 Proc. und verlor bei der Reduction in Wasserstoff 28,8 Proc. am Gewicht.

Ich habe diesen Versuch angestellt, weil das Eisensesquisulfuret nach Berzelius durch verdünnte Säuren in sich auflösendes Sulfuret und zurückbleibendes Bisulfuret zerfällt. 100 Th.  $\text{Fe}^2\text{S}^3$  sind = 42,3 FeS und 57,7  $\text{FeS}^2$ , und letzteres muß bei der Reduction einen Verlust von 26,67 Proc. erleiden. Der Versuch zeigt nur, daß das Präparat ein Gemenge von Sesqui- und Bisulfuret nebst Eisenoxyd war.

Ich will hier die Resultate noch eines anderen Versuches dieser Art mittheilen.

I. 100 Th. reines Eisenoxyd, mit einem großen Ueberschuß an Schwefelblumen innig gemischt, wurde in doppelten Porzellantieglern über der Lampe mäfsig, jedoch ohne zu glühen, erhitzt. Die Masse betrug 135,6 Th. Durch abermalige Behandlung mit Schwefel stieg ihre Menge auf 141,7 Th.; durch Verstärkung der Hitze ging sie aber wieder auf 134,2 Th. und, nach abermaligem Erhitzen, auf 130,2 Th. herunter. Demnach enthielt das Präparat schliesslich 53,76 Proc. Eisen. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure blieben 46,5 Proc. unaufgelöst, welche = 21,45 Eisen und 25,05 Schwefel waren; oder, auf 100 Th. berechnet, aus 46,13 Proc. Eisen und 53,87 Proc. Schwefel bestanden, also *Eisenbisulfuret* waren. Der beim Auflösen

entwickelte Schwefelwasserstoff war = 19 Proc. Schwefel, so daß der auflösliche Theil des Präparats = 53,5 Proc. enthielt:

Schwefel	19,00
Eisen	32,31
Verlust = Sauerstoff	2,19

Da 2,19 Sauerstoff = 7,3 Eisenoxyd = 5,1 Eisen, so bleiben 27,2 Eisen gegen 19 Schwefel, d. h. 28 Eisen gegen 19 Schwefel oder etwa  $\text{Fe}^5\text{S}^6$ . Neben dem Eisenoxyd war also hauptsächlich Eisensulfuret  $\text{FeS}$  vorhanden und das Präparat enthielt im Ganzen

Schwefel	44,05 = 47,5
Eisen	48,65 52,5
Eisenoxyd	7,30 100.

Es war also geglückt, durch wiederholte Behandlung von Eisenoxyd mit Schwefel in angemessener Temperatur das *Sesquisulfuret*  $\text{Fe}^2\text{S}^3$  zu bilden.

Dagegen ist mir nicht gelungen, aus Eisenoxyd und Schwefel die Verbindung  $\text{Fe}^7\text{S}^8$  oder eine nahe liegende, d. h. Magnetkies zu erhalten, wiewohl es leicht möglich ist, daß sie sich zufällig in einer Temperatur bildet, die zwischen der zuletzt angewandten und der Glühhitze liegt, welche  $\text{FeS}$  liefert.

#### Verhalten des Eisenoxyds zum Schwefelwasserstoff.

Nach Berzelius verwandelt sich Eisenoxyd in Schwefelwasserstoffgas unter oder bei  $100^\circ$  in *Eisensesquisulfuret*, zwischen  $100^\circ$  und der Glühhitze aber in *Bisulfuret*. Da sich in diesem letztern Fall schweflige Säure und Wasser bilden, so wird durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff Schwefel frei, und das anfangs entstandene Sesquisulfuret nimmt aus dem Schwefelwasserstoff später Schwefel auf, während sich Wasserstoffgas entwickelt.

Ich habe mich zunächst darauf beschränkt, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bei Temperaturen zwischen  $100^\circ$  und der Glühhitze zu untersuchen. Das frisch geblühte Oxyd wurde in einer tarirten Glasröhre dem ge-

trockneten Schwefelwasserstoff ausgesetzt, und dabei so stark erhitzt, daß das Glas kaum, die Masse aber nicht glühte. Wasser und Schwefel wurden aus der Röhre fortgetrieben, und diese, nachdem der Versuch einige Stunden gedauert, gewogen. Das Eisenoxyd hatte sich dann in ein graues Pulver verwandelt. Diefes wurde abermals in dem Glase längere Zeit erhitzt, wobei sich immer eine Abscheidung von Schwefel zeigte, was auch bei einem dritten Erhitzen statt fand. So wurden drei Versuche angestellt, und aus 100 Th. Eisenoxyd folgende Mengen erhalten

1. a) 114,0	2. a) 116,9	3. a) 120
b) 114,7	b) 120,4	b) 124
c) 114,9	c) 124	

Da 100 Th. Eisenoxyd =  $150 \text{ FeS}^2$  oder =  $130 \text{ Fe}^2 \text{ S}^3$  sind, so ist klar, daß hier keine dieser Verbindungen entstanden seyn kann, und das Product sauerstoffhaltig ist.

2. c) 1,775 gaben nach der Oxydation durch Säure 0,11 Schwefel und 3,76 schwefelsauren Baryt = 0,516, zusammen 0,626 Schwefel. 1,544 hinterliessen beim Rösten 1,244 Eisenoxyd <sup>1)</sup> = 0,8708 Fe, oder

Schwefel 35,28

Eisen 56,40

91,68.

Die fehlenden 8,32 sind Sauerstoff.

3. b) 1,598 gaben 0,107 Schwefel und 3,498 schwefels. Baryt = 0,4803, zusammen 0,5873 Schwefel. Aus der vom Baryt befreiten Flüssigkeit schlug Ammoniak 1,3 Eisenoxyd = 0,9135 Eisen nieder.

Schwefel 36,82

Eisen 57,17

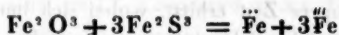
93,99

(Verlust 6,01).

Stimmen auch beide Versuche nicht genau überein, so lehren sie doch, daß sich ein *Oxysulfuret*, eine bestimmte Verbindung von Schwefeleisen und Eisenoxyd gebildet hat. In keinem Fall ist das Product ein Gemenge; auch läßt

1) 100 Fe = 124,1 Substanz, die Synthese bestätigend.

sich in ihm kein Partikel rothes Eisenoxyd wahrnehmen, und bei seiner Darstellung hatte man Sorge getragen, durch Drehen der Röhre und durch Umschütteln die Einwirkung des Gases auf das Oxyd möglichst vollständig zu machen. Die erhaltenen Zahlen nähern sich am meisten einer Verbindung von 1 At. Eisenoxyd und 3 At. Eisensesquisulfuret,



$$9 \text{ At. Schwefel} = 144 = 36,74$$

$$8 \text{ " Eisen} = 224 = 57,14$$

$$3 \text{ " Sauerstoff} = 24 = 6,12$$

$$\hline 392 \quad 100.$$

Die Verbindung giebt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen schweflige Säure. Wird sie in Wasserstoff ge-  
glüht, so verwandelt sie sich in ein Gemenge von Eisen und Eisensulfuret, indem der Sauerstoff und ein Drittel des Schwefels = 12,25, zusammen 18,37 Proc. fortgehen. Der directe Versuch gab 16,31 Proc.

Es ist möglich, daß sich Eisenoxyd und Sesquisulfuret noch in andern Verhältnissen verbinden können, und daß die bei niederer Temperatur entstandenen Körper solche Verbindungen sind. So möchte man glauben, daß zuerst  $\text{Fe} + \text{Fe}$  gebildet werde, sodann  $\text{Fe} + 2\text{Fe}$ , und in der That müssen 100 Th. Eisenoxyd 115 Th. der ersten, und 120 Th. der zweiten Verbindung liefern, und diesen Zahlen begegnen wir auch in den oben mitgetheilten Versuchen.

Es ist kaum anzunehmen, daß bei den früheren Versuchen dieser Art solche Oxysulfurete sich nicht sollten gebildet haben. Berzelius sagt nur, daß bei gelindem Erhitzen von Eisenoxyd und überschüssigem Schwefel sich ein braunes, magnetisches Pulver bilde, welches, an der Luft erhitzt, verglimme, und sich in Säuren ohne Schwefelwasserstoffentwicklung zu einem Oxydulsalz auflöse.

Andererseits verdient bemerkt zu werden, daß das reine Sesquisulfuret und das oben beschriebene Oxysulfuret einen naheliegenden Eisengehalt haben, nämlich 53,85 und



57,14 Proc., dafs sie in Wasserstoff nahe gleichviel verlieren (15,38 und 16,31 Proc.), und dafs nur der um 10 Proc. differirende Schwefelgehalt sie sicher unterscheidet.

Setzt man eins der früher erhaltenen Producte in Schwefelwasserstoff einer stärkeren Hitze aus oder glüht man Eisenoxyd in einem Strom dieses Gases schwach, so erhält man ähnliche Producte.

$$1) 100 \text{ Fe} = 116,2$$

$$2) \quad = 118,1$$

$$3) \quad = 117,6.$$

In diesen Producten wurde der Schwefel bestimmt, wonach sie enthalten

	1.	2.	3
Schwefel	36,37	36,16	36,02
Eisen	60,24	59,27	59,44
Sauerstoff	3,39	4,57	4,54

No. 1, das sauerstoffärmste dieser Producte, würde neben 11,3 Eisenoxyd etwa  $\text{Fe}^4\text{S}^5$  enthalten, d. h. 1 At.  $\text{Fe}^3\text{S}^3$  und 2 At.  $\text{FeS}$ .

Steigert man die Temperatur zum lebhaften Glühen, und setzt die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mehre Stunden fort, so entsteht zuletzt ein oxydfreies Product.

$$1) 100 \text{ Fe} = 117,2$$

$$2) \quad = 117,8$$

Die Zusammensetzung dieser Körper war

	1.	2.
Schwefel	39,81	40,45
Eisen	59,73	59,42 (59,53 direct bestimmt)
	<u>99,54</u>	<u>99,87</u>

Das Endproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Glühhitze ist hiernach eine dem Magnetkies analoge Verbindung von Eisensulfuret und Sesquisulfuret, die hier zwischen  $\text{Fe}^3\text{S}^6$  und  $\text{Fe}^6\text{S}^7$  liegt, d. h. ebenso wohl  $\text{Fe}^3\text{Fe}$  als  $\text{Fe}^4\text{Fe}$  seyn kann.

Denselben Körper erhielt Arfvedson <sup>1)</sup> dadurch, dafs

1) Diese Ann. Bd. 1, S. 70.

er wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul in Wasserstoffgas glühte, und das entstandene Halb-Schwefeleisen,  $\text{Fe}^7\text{S}$ , in Schwefelwasserstoffgas zum Glühen erhitze. 100 Th. nahmen dabei 29,16 Schwefel auf, oder das Product bestand aus 60,22 Eisen und 39,78 Schwefel, was zwischen die Verhältnisse



und



fällt.

#### Verhalten des Schwefelkieses in der Hitze.

Nach Berzelius verwandelt sich der Schwefelkies beim Glühen in verschlossenen Gefäßen in die Verbindung  $\text{Fe}^7\text{S}^8$ , welche der *Magnetkies* darstellt. Bredberg führt an <sup>1)</sup>, daß wenn man Schwefelkies in einem Tiegel schmilzt, man einen spröden an der Luft bald zerfallenden Regulus erhalte, der sich in Säuren ohne Abscheidung von Schwefel auflöse und mithin *Eisensulfuret* sey. Eine Probe derben Schwefelkieses von Fahlun hinterließ eine Verbindung von

Schwefel	36,60 oder 36,7	
Eisen	62,30	63,3
Zink	1,01	100.
	99,91.	

Der Schwefelkies muß, der Rechnung zufolge, entweder 77,14 Proc.  $\text{Fe}^7\text{S}^8$  oder 73,33 Proc.  $\text{FeS}$  liefern.

1) Ich ließ eine größere Menge in Würfeln krystallisirten Schwefelkieses von Freiberg pulvern und in einem verschlossenen Tiegel im Ofen einige Stunden starker Rothglühhitze aussetzen. Das Resultat war ein graues nicht magnetisches Pulver, dessen Menge sich natürlich nicht direct bestimmen ließ.

2,598 gaben bei vollständigem Abrösten 2,255 Eisenoxyd = 1,5785 Eisen, so daß sie also

1) Diese Ann. Bd. 17, S. 271.

Schwefel	39,24
Eisen	60,76
	<u>100.</u>

enthalten.

4,807 verloren in Wasserstoff 0,185 = 3,85 Proc., hinterließen also 96,15 Eisensulfuret.

Das spec. Gew. des Präparats fand sich = 4,494.

Da der Schwefelkies selten vollkommen reines Eisensulfuret seyn möchte, so wird es auch gleichgültig seyn, ob man den Rückstand als  $\text{Fe}^7\text{S}^8$ , oder  $\text{Fe}^8\text{S}^9$  oder  $\text{Fe}^9\text{S}^{10}$  betrachtet, deren Eisengehalt = 60,5 — 60,87 — 61,17 Proc. ist, und die, um sich in Sulfuret zu verwandeln, 4,94 — 4,35 — 3,86 Proc. verlieren würden. Soviel ist aber klar, daß nach diesem Versuche eine dem Magnetkies gleiche oder doch sehr ähnliche Verbindung, nicht aber Eisensulfuret erhalten wurde, obgleich die Temperatur sehr hoch war.

2) Derselbe Schwefelkies wurde als feines Pulver in einem Porcellantiegel auf der Gaslampe in einem Strom trockner Kohlensäure geglüht. Er verlor dadurch 24,19 Proc. am Gewicht; der Rückstand sah wie der vorige aus.

3) Dieser Versuch wurde in einer Kugelhöhre wiederholt. Es dauerte sehr lange, bis sich kein freier Schwefel mehr zeigte, wobei die Temperatur zuletzt bis zum Erweichen des Glases erhöht wurde, die Masse aber pulverig blieb. Der Verlust war = 23,58 Proc.

Die Zusammensetzung der Rückstände ist hiernach

	2.	3.
Schwefel	38,44	38,93
Eisen	<u>61,56</u>	<u>61,07</u>
	100.	100.

Der Rückstand ist von derselben Art, wie der früher erhaltene, er ist in keinem Fall Eisensulfuret, und die Kohlensäure bewirkt dasselbe, was stärkere Hitze und längere Zeit.

Wenn es auch richtig seyn sollte, daß bei Bredberg's Versuchen eine noch stärkere Hitze wirklich die Hälfte des

Schwefels ausgetrieben und Sulfuret gebildet hätte, so stehen obige Versuche im Einklang mit denen von Stromeyer, welcher angiebt, daß er durch Destillation von Strahlkies ein Schwefeleisen von 40,15 Proc. Schwefel erhalten habe, was mithin die Zusammensetzung des Magnetkieses besaß.

H. Rose hat bekanntlich gefunden, daß der Schwefelkies beim Glühen in *Wasserstoffgas* 26,5 — 26,68 Proc. am Gewicht verliert und sich in Sulfuret verwandelt.

Ein Schwefelkiesoktaëder von Elba, gepulvert = 4,462, verlor in meinen Versuchen 1,186 = 26,58 Proc.

Da

$$1 \text{ At. Eisen} = 28 = 46,67$$

$$2 \text{ " Schwefel} = 32 = 53,33$$

$$\hline 60 \quad 100.$$

so ist  $\frac{53,33}{2} = 26,665$  der berechnete Verlust.

Das so erhaltene Eisensulfuret hinterläßt beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure keine Spur Schwefel. Ich habe sein spec. Gew. bestimmt, und dasselbe = 4,694 gefunden.

G. Rose hatte in gleichem Fall die Zahlen 4,668 und 4,726 erhalten <sup>1)</sup>).

#### Zusammensetzung des Magnetkieses.

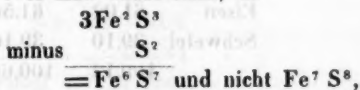
Stromeyer verdanken wir die Beobachtung, daß sowohl der natürliche Magnetkies als auch der Rückstand vom Glühen des Bisulfurets beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure Schwefel hinterlassen. Er analysirte den (magnetischen) Magnetkies von Treseburg und den (nicht magnetischen) von Barèges; er fand in jenem 40,706, in diesem 43,625 Proc. Schwefel. Beide waren nach seiner Angabe frei von Schwefelkies. Der höhere Schwefelgehalt des letzteren hat ihn jedoch zu der Aeußerung veranlaßt: „die natürlichen Magnetkiese seyen mit etwas Schwefelkies vermischt,“ der aber, da man ihn durch die Loupe nicht wahr-

1) Diese Ann. Bd. 74, S. 301.

nehmen könne, in der Masse des Magnetkieses „aufgelöst“ sey. So berechnet er die Menge des Schwefelkieses in beiden Abänderungen zu 3,923 und 24,419 Proc. Es ist bekannt, daß sowohl Berzelius <sup>1)</sup> als auch G. Rose <sup>2)</sup> das Zusammenvorkommen beider Mineralien nachgewiesen haben, so wie daß die Zusammensetzung des reinen Magnetkieses und sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kalilauge Versuche von H. Rose, Plattner und Graf Schaffgotsch hervorgerufen hat.

Indem aber Stromeyer die Producte, welche er aus Eisenoxyd und Schwefel, und durch Destillation von Strahlkies erhalten hatte, mit Chlorwasserstoffsäure Schwefel abscheiden sah, und beim Magnetkies dasselbe Verhalten und die nämliche Zusammensetzung fand, erklärte er irrigerweise Magnetkies und künstliches Schwefeleisen für *Schwefeleisen im Minimo* (Sulfuret), und Gilbert bezweifelte sogar die Richtigkeit der Analysen des letzteren, die Berzelius gegeben hatte <sup>3)</sup>.

Die gewöhnlich angenommene Zusammensetzung des Magnetkieses aus 7 At. Eisen und 8 At. Schwefel, welche gerade nicht einfach zu nennen ist, hat Berzelius schon aus Stromeyer's Analysen berechnet, sagt aber an einer anderen Stelle <sup>4)</sup>, daß das Eisensesquisulfuret ( $\text{Fe}^2\text{S}^3$ ) beim Erhitzen  $\frac{2}{3}$  seines Schwefels verliere und sich in Magnetkies verwandle. Wie man leicht sieht, ist



bei dessen Bildung das Sesquisulfuret  $\frac{5}{7}$  seines Schwefels abgeben müßte. Der Unterschied ist nicht bedeutend (10,25 Proc. im ersten, 10,99 Proc. im zweiten Fall), näm-

1) Gilb. Ann. Bd. 48, S. 209.

2) Diese Ann. Bd. 74 S. 291.

3) Merkwürdig bleibt es immer, daß die erste Analyse des Magnetkieses (aus Wales) von Hatchett 63,5 Eisen und 36,4 Schwefel, also die Zusammensetzung des Sulfurets geliefert haben soll.

4) Lehrbuch, III. Aufl. Bd. 3, S. 442.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXI.

lich 0,74 Proc., und auch die Zusammensetzung des Magnetkieses selbst ändert sich nicht bedeutend nach der einen oder anderen Formel.

Aber diese Zusammensetzung ist überhaupt sehr schwer festzustellen, und die bisherigen Analysen haben wegen ihrer Abweichungen den Grafen Schaffgotsch <sup>1)</sup> sogar zu der Meinung veranlaßt, daß es Magnetkiese von verschiedener Zusammensetzung gebe, daß Eisensulfuret und Sesquisulfuret in verschiedenen Verhältnissen sich zu Magnetkies verbinden. Wiewohl wir weiterhin zeigen wollen, daß einer solchen Annahme die factische Begründung fehlt, so steht doch fest, daß die Kenntniß der chemischen Natur des Magnetkieses aus den bisherigen Analysen nicht sicher hervorgeht.

Aus diesem Grunde habe ich eine Reihe von Versuchen mit Magnetkiesen verschiedener Fundorte angestellt, deren Resultate nebst einer Kritik der früheren Analysen hier folgen. Letztere sind in Betreff des Eisens (Atg. = 28) corrigirt.

#### Nickelfreier Magnetkies.

##### 1. Bodenmais.

H. Rose's Analyse <sup>2)</sup> giebt nach Abzug von 0,82 Quarz

		corrig.
Eisen	61,02	61,56
Schwefel	39,10	39,10
	100,12	100,66.

Graf Schaffgotsch erhielt durch Rösten des Magnetkieses 61,15 und 61,19 Proc. Eisen, und beim Glühen in Wasserstoff einen Verlust von 3,36 Proc.

Meine eigenen Versuche ergeben:

a) 1,672 gaben beim Rösten 1,449 Eisenoxyd = 1,0143 Eisen.

b) 1,931 verloren in Wasserstoff 0,083.

1) Diese Ann. Bd. 50, S. 533.

2) Gilb. Ann. Bd. 72, S. 189.

c) 1,07 desgleichen 0,05.  
 d) 0,776 hinterließen beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 0,026 Schwefel.

Wenn der Magnetkies als rein betrachtet wird, so ist der Schwefelgehalt sicherer aus dem Verlust abzuleiten. Demnach ergeben die angeführten Versuche:

	H. Rose	Schaffgotsch.		R.
		a.	b.	a. b.
Eisen	61,56	61,15	61,19	60,66
Schwefel	38,44	38,85	38,81	39,34
Verlust in Wasserstoff		3,36		4,29 4,67

### 2. Conghonas do Campo, Brasilien.

Dieser derbe Magnetkies wurde von Plattner <sup>1)</sup> analysirt, dessen Analyse nach der Correction für beide Elemente

Eisen	60,20
Schwefel	40,25
	<u>100,45</u>

gibt. Den Verlust in Wasserstoff fand er = 4,92 Proc.

### 3. Fahlun, Schweden.

Gleichfalls von Plattner untersucht, giebt

Eisen	60,29
Schwefel	40,05
	<u>100,34</u>

Verlust in Wasserstoff = 4,72 Proc.

### 4. Treseburg am Harz.

Stromeyer's Analyse nach der Correction giebt

Eisen	59,29
Schwefel	40,71
	<u>100.</u>

Auch ich habe einige Versuche mit dem am Fundort gesammelten Magnetkies angestellt. Er ist zwar frei von

1) Diese Ann. Bd. 47, S. 370.

Kupfer und Nickel, aber von Brauneisenstein so durchzogen, daß seine Analyse nichts zur Entscheidung der Frage beitragen kann. Deshalb ist auch das spec. Gew., welches ich = 4,513 fand, etwas zu gering.

a) 0,965 gaben beim Rösten 0,814 Eisenoxyd = 0,5698 Eisen.

b) 1,655 lieferten 1,379 Eisenoxyd = 0,9653 Eisen und 4,792 schwefelsauren Baryt = 0,65794 Schwefel.

c) 2,726 verloren in Wasserstoff 0,184, wobei sich Wasser zeigte.

d) Von dem in Wasserstoff geglühten Magnetkiese gaben 1,299 beim Rösten 1,161 Eisenoxyd = 0,8267 Eisen.

e) 0,837 eben solchen Materials gaben 0,759 Eisenoxyd = 0,5313 Eisen.

Oder

	a.	b	c	d.	e.	Stromeyer.
Eisen	59,04	58,32		59,35	59,23	59,29
Schwefel		39,75				

Verlust in Wasserstoff 6,75.

Der Eisengehalt der in Wasserstoff geglühten beträgt nach d und e 63,47 und 63,64 Proc., was mit der Zusammensetzung des Eisensulfurets (63,63 Proc.) genauer stimmt, als man bei der Gegenwart von Eisenoxydhydrat erwarten durfte, welche sich durch den großen Gewichtsverlust beim Glühen in Wasserstoff verräth.

##### 5. Harzburg im Harz.

Ein im Gabbro des Radauthales vorkommender derber Magnetkies, welcher von Quarz, Glimmer usw. begleitet ist.

Das spec. Gew. möglichst reiner Substanz ist = 4,580.

a) 0,49 geröstet = 0,427 Eisenoxyd = 0,2989 Eisen.

b) 2,504 verloren in Wasserstoff 0,1.

c) Der Rückstand von b gab bei der Analyse 2,176 Eisenoxyd = 1,5232 Eisen, 0,058 Schwefel und 6,081 schwefelsauren Baryt = 0,8349, zusammen 0,8929 Schwefel.



	a.	b.
Eisen	60,0	60,83
Schwefel		35,66

Verlust in Wasserstoff 3,99

Der in Wasserstoff geglühte Magnetkies enthält nach c

Eisen	63,36
Schwefel	37,14
	<hr/> 100,50.

In dem Eisen ist eine kleine Menge Nickel enthalten, die zufolge besonderer Bestimmung 0,65 Proc. des Minerals beträgt.

#### 6. Trumbull, Connecticut.

Ein blättriger Magnetkies, den ich, gleich den beiden folgenden, dem Mineralienkabinet der Berliner Universität verdanke. Er ist an einzelnen Stellen mit dünnen Glimmerblättchen bedeckt, und mit etwas Kupferkies verwachsen.

Das spec. Gewicht ist = 4,640.

a) 1,549 gaben bei der Analyse 1,342 Eisenoxyd = 0,9394 Eisen und 0,006 Kupferoxyd = 0,005 Kupfer.

b) 1,312 geröstet = 1,137 Eisenoxyd (kupferhaltig.)

c) 2,22 verloren in Wasserstoff 0,112, und 0,842 des Rückstandes hinterliessen nach dem Rösten 0,769 (kupferhaltiges) Eisenoxyd.

Der Kupfergehalt beträgt nach a) 0,32 Proc., welche 0,28 Eisen und 0,32 Schwefel zur Bildung von 0,92 Kupferkies erfordern. Zieht man diese ab, so erhält man

	a.	b.	c.
Eisen	60,93	61,22	60,94
Schwefel			

Verlust in Wasserstoff 5,04.

#### 7. Xalastoc bei Guantla in Mexiko.

Dieser Magnetkies ist dadurch bemerkenswerth, dass

schwarzer Granat in kleinen Granatoëdern in ihm eingewachsen ist.

Das spec. Gew. ist = 4,564.

a) 0,8 gaben beim Rösten 0,7 Eisenoxyd = 0,49 Eisen.

b) 2,972 verloren in Wasserstoff 0,115, und 0,927 des geglühten gaben 0,845 Eisenoxyd = 0,5915 Eisen.

	a.	b.
Eisen	61,25	61,36
Schwefel		

Verlust in Wasserstoff 3,87

#### 8. Krystallisirter von unbekanntem Fundort

Die untersuchte Probe bestand in Fragmenten unvollkommen ausgebildeter reiner Krystalle, deren spec. Gew. nach Hrn. G. Rose = 4,623 ist.

Die ganze Quantität = 1,603 verlor in Wasserstoff 0,081, wobei das Auftreten von Wasser nicht zu bemerken war.

Der so erhaltene Rückstand gab beim Rösten 1,38 Eisenoxyd = 0,966 Eisen, entsprechend 63,47 Proc. desselben, es war also reines Eisensulfuret (mit 63,63 Proc.).

Eisen	60,10
Schwefel	

Verlust in Wasserstoff 5,05.

Die letztere Zahl, ungewöhnlich hoch, ist bei diesem sehr reinen Magnetkies dieselbe, wie bei dem von Trumbull.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Resultate der Analysen und die darauf gegründete Rechnung in folgender Weise.

A. Der Gehalt an Eisen, aus einem Versuche oder dem Mittel mehrerer.

B. Der Gehalt an Schwefel, aus dem Verlust berechnet.

C. Die Menge Schwefel, welche das Eisen zur Bildung von Eisensulfuret  $\text{FeS}$  erfordert.

D. Die Menge Schwefel, welche der Magnetkies mehr enthält, also  $B - C$ .

E. Der Gewichtsverlust, den der Magnetkies in Wasserstoff erleidet, indem er sich in Eisensulfuret verwandelt, und der der Theorie nach  $= D$  seyn sollte.

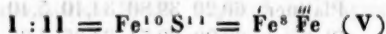
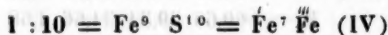
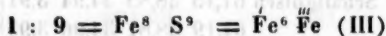
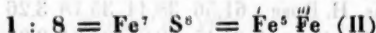
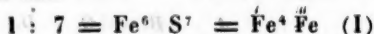
		A.	B.	C.	D.	E
1. Bodenmais.	H. Rose	61,56	38,44	35,18	3,26	
	Schaffgotsch	61,15	38,85	34,94	3,91	3,36
		61,19	38,81	34,96	3,93	
	R.	60,66	39,34	34,66	4,68	4,67
2. Brasilien.	Plattner	60,20	39,80	34,10	5,40	4,92
3. Fahlun.	Plattner	60,29	39,71	34,35	5,36	4,72
4. Treseburg.	Stromeyer	59,29	40,71	33,88	6,83	
	R.	59,21	40,79	33,83	6,96	6,75
5. Harzburg.	R. a)	60,00	40,00	34,29	5,71	3,99
	c)	60,83	39,17	34,76	4,41	
6. Trumbull.	R.	61,03	38,97	34,87	4,10	5,04
7. Xalastoc.	R.	61,30	38,70	35,03	3,67	3,87
8. Unbekannt.	R.	60,10	39,90	34,34	5,56	5,05

Da die Werthe  $D$  und  $E$  selten nahe übereinstimmen, so ist die Berechnung der Formel meist eine doppelte, je nachdem man den Werth von  $D$  oder von  $E$  zum Grunde legt. Die folgende Tabelle enthält daher das Verhältniß des Schwefels  $D : B$  gleichwie das von  $E : B$ .

		D : B	E : B
1. Bodenmais.	H. R.	1 : 10,8	
	Sch.	1 : 9,9	1 : 11,6
	Sch.	1 : 9,8	
	R.	1 : 8,4	1 : 8,4
2. Brasilien.	Pl.	1 : 7,4	1 : 8,1
3. Fahlun.	Pl.	1 : 7,4	1 : 8,4
4. Treseburg.	St.	1 : 6,0	
	R.	1 : 5,9	1 : 6,0

		<i>D</i> : <i>B</i>	<i>E</i> : <i>B</i>
5. Harzburg.	R. a)	1: 7,0	1: 10,0
	c)	1: 8,9	1: 9,8
6. Trumbull.	R.	1: 9,5	1: 7,7
7. Xalastoc.	R.	1: 10,6	1: 10,0
8. Unbekannt.	R.	1: 7,2	1: 7,9.

Schließt man aus den oben angeführten Gründen No. 4 aus, so hat man



und es ist

	<i>A.</i>	<i>B.</i>	<i>C.</i>	<i>D</i> = <i>E.</i>	
I.	60,00	40,00	34,29	5,71	= $\frac{1}{7}$ von <i>B</i>
II.	60,50	39,50	34,56	4,94	= $\frac{1}{8}$
III.	60,87	39,13	34,78	4,35	= $\frac{1}{9}$
IV.	61,16	38,84	34,96	3,88	= $\frac{1}{10}$
V.	61,40	38,60	35,09	3,51	= $\frac{1}{11}$

Von diesen fünf Formeln hat man nach Berzelius's Vorgange bisher die zweite  $\text{Fe}^7 \text{ S}^8$  angenommen, und auch nach den hier mitgetheilten Versuchen ist kein Grund vorhanden, eine andere vorzuziehen, es wäre dann die dritte,  $\text{Fe}^8 \text{ S}^9$ , worin das einfache Verhältniß von Sulfuret und Sesquisulfuret von 6 At. und 1 At. liegt. In keinem Fall aber darf man sich, wie ich glaube, an die Extreme I und V halten <sup>1)</sup> und ebenso wenig in diesen verschiedenen Formeln den Beweis sehen, daß die Magnetkiese verschieden zusammengesetzt sind; viel eher wäre eine solche Annahme statthaft, wenn *D* immer = *E* wäre. Denn nach den Analysen würde man ja annehmen müssen, daß zu Bodenmais  $\text{Fe}^{10} \text{ S}^{11}$  (H. Rose),  $\text{Fe}^9 \text{ S}^{10}$  (Schaffg.) und  $\text{Fe}^7 \text{ S}^8$  (R.) vorkämen, was wohl Niemand behaupten wird.

1) Noch weniger an No. 4, welches  $\text{Fe}^8 \text{ S}^8$  giebt. (59,32 Fe und 40,68 Schwefel.)

## Nickelhaltiger Magnetkies.

Schon vor längerer Zeit untersuchte Berzelius einen solchen von Klefva, Småland, Scheerer einen von Modum; beide sind derb, doch hat Breithaupt an dem letzteren Dihexaëder und Endfläche beobachtet. An diese reihe ich einige andere an, die ich neuerlich zu untersuchen Gelegenheit hatte.

## Gap Mine, Pennsylvanien.

Ein derber blättriger Magnetkies mit Quarz und Glimmer verwachsen. Sein spec. Gew. ist  $= 4,543$ , vielleicht aber noch etwas größer, da das Material nicht ganz frei von jenen beiden Begleitern war.

a) 0,875 gaben beim Rösten  $0,76 = 86,86$  Proc.

b) 0,656 lieferten  $0,57 = 86,89$  Proc.

Das Mittel beider Versuche ist  $86,875$  Proc. Eisen- und Nickeloxyd.

c) 1,698 gaben nach Abscheidung des Eisens  $0,121$  Nickeloxyd  $= 7,13$  Proc.

d) 1,302 verloren beim Glühen in Wasserstoff  $0,07 = 5,36$  Proc.

Da  $86,87 - 7,13 = 79,74$  Eisenoxyd  $= 55,82$  Eisen, so enthält das Mineral:

Eisen	55,82
-------	-------

Nickel	5,59
--------	------

Verlust in Was-

serstoff	5,36.
----------	-------

## Horbach in Baden.

Eine derbe Abänderung mit Strahlstein durchwachsen, hie und da auch Kupferkies enthaltend, wurde mir von Hrn. Prof. Fischer in Freiburg mitgetheilt. Das spec. Gew. ist etwa 4,7.

a) 1,223 gaben  $0,003$  Kupferoxyd  $= 0,0024$  Kupfer;  $0,06$  Nickeloxyd  $= 0,047$  Nickel und  $3,563$  achwefelsauren Baryt  $= 0,4892$  Schwefel.

b) 2,424 verloren beim Glühen in Wasserstoff  $0,134$

und 0,913 der so erhaltenen Sulfurete lieferten beim Rösten 0,863 Oxyde.

Da ein Kupfergehalt = 0,2 Proc. eine Beimengung von 0,58 Proc. Kupferkies voraussetzt, dem 0,18 Eisen und 0,2 Schwefel angehören, so enthält dieser Magnëtkies

Schwefel 40,03

Eisen 55,96

Nickel 3,86

---

99,85.

Verlust in Wasserstoff = 5,56 Proc.

Hilsen, Norwegen.

Ein aus dem Berliner Mineralien-Kabinet mitgetheilter derber blättriger Magnetkies, hie und da Schwefelkies enthaltend.

Sein spec. Gew. ist = 4,577.

a) 1,689 gaben bei der Analyse 1,365 Eisenoxyd = 0,9555 Eisen, und 0,068 Nickeloxyd = 0,0533 Nickel.

b) 2,693 verloren in Wasserstoff, ohne dafs Wasser zu bemerken war, 0,179; und 1,51 des geglühten hinterliessen beim Rösten 1,372 Eisen- und Nickeloxyd.

a. Eisen 56,57 = 80,82 Fe

Nickel 3,16 = 4,03 Ni

---

84,85

84,82

Verlust in Wasserstoff

6,65.

Krystallisirter von unbekanntem Fundort.

Das in meinem Besitz befindliche Exemplar ist ein Bruchstück eines grossen sechsseitigen Prismas mit Endfläche und einem Dihexaëder zwischen beiden. Die Flächen sind rauh, zum Theil mit grünem basischem Nickel-

salz bedeckt; die Masse selbst ist rein bis auf einige schwarze Glimmerblättchen, und spaltet leicht parallel der Endfläche.

Das spec. Gew. ist = 4,609.

Fünf Versuche ergaben, daß dieser Magnetkies beim Glühen in Wasserstoff 5,99 — 6,31, im Mittel 6,19 Proc. verliert, wobei etwas Wasser sich zeigt.

1,356 gaben beim Rösten 1,153 Oxyde = 85,03 Proc.

Eine frühere Analyse hatte

Eisen 56,42 = 80,60 Fe

Nickel 3,33 4,25 Ni

Schwefel 40,56

100,31

geliefert, und die Summe der Oxyde = 84,85 Proc., stimmt ziemlich gut mit obiger Zahl überein.

Stellen wir die Resultate wie die früheren zusammen, setzen unter *A* Eisen und Nickel, unter *C* die Schwefelmenge für Fe S und Ni S, so erhalten wir:

		<i>A.</i>	<i>B.</i>	<i>C.</i>	<i>D.</i>	<i>E.</i>
		Fe	Ni			
1. Klefva.	Berzelius	58,73	3,17	38,10	35,31	2,79 3,75
2. Modum.	Scheerer	56,74	2,82	40,44	33,98	6,46
3. Pennsylvanien.	R.	55,82	5,59	38,59	34,97	3,62 5,36
4. Horbach.	R.	55,96	3,86	40,18	34,11	6,07 5,56
5. Hilsen.	R.	56,57	3,16	40,27	34,06	6,21 6,65
6. Krystallis.	R.	56,42	3,33	40,25	34,08	6,17 6,19.

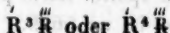
Hier ist mithin das Verhältniß

	<i>D</i> : <i>B</i>	<i>E</i> : <i>B</i>
1.	1 : 13,7	1 : 10,2
2.	1 : 6,2	
3.	1 : 10,6	1 : 7,2
4.	1 : 6,6	1 : 7,2
5.	1 : 6,5	1 : 6,0
6.	1 : 6,5	1 : 6,5.

Da insbesondere in den Fällen, wo *D* und *E* nahe übereinstimmen, das Verhältniß 1 : 6 oder 1 : 7 am näch-

1) Das Nickel enthält öfter etwas Kobalt.

sten liegt, so würden diese Abänderungen  $R^1S^6$  oder  $R^6S^7$ , d. h.



seyn, unter der Voraussetzung nämlich, daß Nickel und Eisen in Form beider Schwefelungsstufen darin enthalten seyn. Ob sie von der wahrscheinlichsten Magnetkiesmischung  $Fe^4S^6$  wirklich verschieden sind, dürfte durch noch so sorgfältige Analysen wohl nicht zu entscheiden seyn, wiewohl dieß nicht glaublich ist.

Ueber das nickelhaltige Eisensulfuret des Mineralreichs.

Unter den terrestrischen Mineralien kommt das reine *Eisensulfuret*  $FeS$ , so weit die Erfahrung geht, nicht vor.

Dagegen beschrieb Scheerer <sup>1)</sup> als *Eisennickelkies* ein derbes broncefarbiges Mineral von Lillehammer in Norwegen, welches nach dem regulären Octaëder spaltbar seyn soll und ein spec. Gew. = 4,60 hat. Mit der Correction für das Eisen gab seine Analyse:

Schwefel	36,64
Eisen	40,60
Nickel	21,07
Kupfer	1,78
	<hr/> 100,09.

Leider ist die Substanz nicht rein, denn das Kupfer rührt nach Scheerer von beigemengtem Kupferkies her, dessen Menge demnach 5,14 Proc. ausmachen, und nach dessen Abzug das Mineral aus

Schwefel	36,7		
Eisen	41,1	= 23,63	Schwefel = 64,73 Fe
Nickel	22,2	= 12,25	" = 34,45 Ni
	<hr/> 100	<hr/> 35,88	<hr/> 99,18

bestehen würde.

Es scheint dieß Mineral in der That eine isomorphe Mischung  $Fe^4Ni$  zu seyn, welche 36,08 Schwefel, 42,1 Ei-

1) Diese Ann. Bd. 58, S. 315.



sen und 21,82 Nickel erfordert, so daß das Eisensulfuret in dieser Form allerdings vorkommen würde.

## II. Ueber das Schwefeleisen der Meteoriten;

von C. Rammelsberg.

Das Vorkommen des *Magnetkieses* in den Meteorsteinen von Juvenas und Stannern ist durch G. Rose erwiesen. Berzelius glaubte, daß in Meteoriten auch wahrscheinlich *Eisensulfuret* vorkomme<sup>1)</sup>, obwohl er es nie rein abscheiden konnte, und hielt daher die Analyse der reinen Substanz für sehr wünschenswerth.

Als ich das Meteoreisen von Seelägen analysirte<sup>2)</sup>, suchte ich auch die gelbbraunen Massen von Schwefeleisen zu bestimmen, welche in demselben eingewachsen sind. Die Analyse gab außer 0,56 Proc. Kupfer und 2,73 Proc. Chromeisen auch 1,37 Nickel (und Kobalt). Wenn alles Eisen, nebst diesem Nickel, an Schwefel gebunden wäre, so würde das ein Schwefeleisen seyn, worin 4 At. Eisen gegen 3 At. Schwefel enthalten wären. Deshalb berechnete ich aus dem Nickel diejenige Menge Eisen, welche nach dem besonderen Versuche mit der Hauptmasse dazu gehört, und sah nur den Rest des Eisens als mit Schwefel verbunden an (75 Proc. des Ganzen etwa). Dadurch stellte sich nun allerdings ein Schwefeleisen heraus, welches dem Sulfuret nahe kommt. Es ist nämlich darin

	in Fe S	
Schwefel	37,16	36,36
Eisen	62,84	63,64
	100.	100.

1) Diese Ann. Bd. 33, S. 139.

2) Ebend. Bd. 74, S. 443.

Aber es ist auch klar, daß dieses Resultat nicht vollkommen beweisend ist. Denn wenn man zum Schwefel so viel Eisen rechnet, daß Magnetkies entsteht, so bleibt ein Nickeleisen übrig, worin 5,7 Proc. Nickel, während der Versuch 6,9 in der Hauptmasse gegeben hat.

Auch das spec. Gewicht der Substanz, 4,787, beweist nichts, da eine Einmischung von Nickeleisen die Zahl 4,6 des Magnetkieses nothwendig vergrößern muß.

Das von Taylor <sup>1)</sup> untersuchte Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Toluca, dessen spec. Gew. = 4,822 angegeben ist, enthielt gar 7,26 Proc. Nickel und Kobalt, nebst Phosphor und Kiesel, und daraus dürfte man auf eine ansehnliche Beimischung von Nickeleisen etc. schließen, so daß die Berechnung des Schwefeleisens noch problematischer wird.

Das Meteoreisen von Knoxville, Tazewell Co., Tennessee, enthält nach Smith ein graues Schwefeleisen von 4,75 spec. Gew., worin nur 0,32 Proc. Nickel (0,56 Kieselsäure, 0,08 Kalk). Wenn nun, der Analyse der Hauptmasse zufolge, 0,32 Nickel mit 1,77 Eisen verbunden abgezogen werden, so bleiben

Schwefel	35,67	=	37,05
Eisen	60,61	=	62,95
	96,28		100

was allerdings dem Eisensulfuret ganz nahe kommt.

Vor Kurzem erhielt ich von Hrn. G. Rose ein Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Sevier County, Tennessee, welches im Ansehen große Aehnlichkeit mit Magnetkies hat. Mit dem Magnet lassen sich einzelne Theilchen, jedoch äußerst wenige ausziehen.

Das spec. Gewicht fand ich = 4,817.

1) 1,753 hinterließen beim Auflösen in Königswasser 0,013. Aus der Auflösung wurden 1,557 Eisenoxyd = 1,0899 Eisen und 0,043 kobalthaltiges Nickeloxyd = 0,034 Nickel erhalten.

2) 0,858 wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst;

1) *Am. J. of Sc. II. Ser. XXII, 374.*

der Rückstand war  $\approx 0,017$  und enthielt  $0,012$  Schwefel. Aus der Auflösung wurden  $0,753$  Eisenoxyd  $\approx 0,5271$  Eisen und  $0,017$  Nickeloxyd  $\approx 0,0133$  Nickel erhalten.

Eine besondere Bestimmung des Schwefels wurde einmal versucht, mißglückte jedoch; die Menge dieses Bestandtheils ergibt sich überdies aus dem Verlust, da kein anderer Bestandtheil vorhanden ist.

	1.		2.	
Rückstand	0,74		0,60	
Eisen	62,18 =	62,65	61,43 =	61,80
Nickel (Co)	1,94	1,96	1,55	1,56
Schwefel	35,14	35,39	36,42	36,64
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Gehört das Nickel zur Schwefelverbindung, so ist das Ganze offenbar Eisensulfuret. Rührte es aber von einer Beimengung von Nickeleisen her, so würde die Quantität desselben weit größer seyn, als sie es offenbar ist.

Für die Entscheidung der Frage ist also ein von metallischem Eisen freies Schwefeleisen unbedingt erforderlich. Ein solches erhielt ich neuerlich durch Hrn. G. Rose aus dem Meteoreisen von Seelägen. Weder mit bloßen Augen noch mit Hülfe der Loupe konnte man darin Nickeleisen entdecken; der beste Beweis jedoch von der Abwesenheit desselben ist der, daß bei der Analyse überhaupt kein Nickel gefunden wurde, wie bei meinen früheren Versuchen, wo dessen Menge  $1,37$  Proc. betrug. Dieses meteorische Schwefeleisen ist also entweder Eisensulfuret oder Sulfuret-Sesquisulfuret (Magnetkies), was sich durch die Analyse leicht entscheiden mußte. Nur dadurch wird die Schärfe des Resultats beeinträchtigt, daß die Masse theils äußerlich, theils in feinen Sprüngen mit Eisenoxydhydrat bekleidet war. Daraus erklärt sich, weshalb eine Probe von  $1,385$  Grm. beim Erhitzen in Wasserstoffgas  $0,038$  verlieren konnte, wobei sich Wasser und nur eine Spur Schwefel zeigte.

$0,906$  wurden in Königswasser aufgelöst, und gaben  $0,82$

Eisenoxyd und 2,37 schwefelsauren Baryt, d. h. 0,574 Eisen und 0,3254 Schwefel,

Eisen	0,574	=	63,35
Schwefel	0,3254		35,91
	0,8994		99,26.

Aus dieser Analyse geht unzweifelhaft hervor, daß das Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Seeläsgen in der That *Eisensulfuret* ist, welches aus 63,64 Proc. Eisen und 36,36 Proc. Schwefel besteht.

Zu demselben Resultat führte eine andere Analyse, welche die Ermittlung anderer Metalle zum Zweck hatte. 0,579 wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei ein geringer Rückstand blieb, der beim Glühen 0,005 Eisenoxyd hinterließ. Aus der oxydirten Auflösung wurde das Eisenoxyd nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron durch Aufkochen unter Zusatz von essigsäurem Natron gefällt. Es betrug, nachdem es abermals aufgelöst, und mit Ammoniak gefällt worden, 0,52. Als das Filtrat mit kohlensaurem Natron übersättigt und gekocht wurde, schlug sich ein bräunlicher Körper nieder, der nach dem Glühen = 0,005 war, und sich als Manganoxyd, frei von Nickel, ergab. Hiernach enthält das Schwefeleisen

Eisen	63,47
Mangan	0,64
mithin Schwefel	35,89.

Es rechtfertigt sich also meine frühere Deutung dieses Schwefeleisens, und es kann das Vorkommen des Eisensulfurets in dem Meteoreisen von Seeläsgen und in demjenigen von Knoxville als sicher angenommen werden. Wir werden es fortan mit dem von Haidinger kürzlich vorgeschlagenen Namen *Troilit* bezeichnen, der jedoch auf das terrestrische nickelhaltige Eisensulfuret nicht anzuwenden ist.

### III Ueber das specifische Gewicht der Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen; von C. Rammelsberg.

#### Eisenbisulfuret, $\text{FeS}^2$ , und zwar

a) Schwefelkies 5,0 — 5,2

b) Speerkies (Markasit) 4,85 — 4,88

#### Magnetkies $\text{Fe}^2\text{S}^2$ .

a) Nickelfreier 1)

Kongsberg, kryst. 4,584 Kenngott

Fundort unbekannt, kryst. 4,623 G. Rose

Bodenmais 4,546 Grf. Schaffg.

Treseburg 4,513 (?) R.

Harzburg 4,580 R.

Trumbull 4,640 R.

Xalastoc 4,564 R.

b) Nickelhaltiger

Klefva 4,674 Berzelius

Pennsylvanien 4,543 (?) R.

Horbach 4,7 R.

Hilsen 4,577 R.

Fundort unbek. Kryst. 4,609 R.

c) künstlicher, durch Glühen von Schwefelkies

4,494 R.

#### Eisensulfuret, $\text{FeS}$ .

a) Meteorisches (Troilit)

Seeläsgen 4,787 R.

Knoxville 4,75 Smith

Sevier 4,817 R.

b) Terrestrisches, nickelhaltig 4,60 Scheerer

1) Ein Vergleich der Differenzen im spec. Gew. und derer in den Analysen läßt keinen Zusammenhang erkennen, so daß auch hierin kein Grund zur Annahme mehrerer Formeln für den Magnetkies liegt.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXI 24

c) Künstlich dargestelltes aus Eisen und

Schwefel

4,790 R.

durch Glühen von Schwefelkies

in Wasserstoff

4,668 — 4,726 G. Rose

4,694 R.

*Eisensesquisulfuret*,  $\text{Fe}^2\text{S}^3$ , durch

Erhitzen von Eisensulfuret mit

Schwefel

4,41 R.

Man erkennt hieraus, was freilich in anderen Fällen längst erwiesen wurde, daß das spec. Gew. der Verbindungen zweier Körper von den relativen Mengen der letzteren ganz unabhängig ist. Man begreift ferner, daß die Dichte einer und derselben Verbindung, je nachdem man heteromorphe Modificationen (Bisulfuret) oder die krystallisirte und die amorphe (Magnetkies, Sulfuret) vergleicht, auch nicht dieselbe seyn könne. So ist

	$\text{Fe}^2\text{S}^3$	$\text{FeS}$
krystallisirt	= 4,6	= 4,8
amorph	= 4,5	= 4,7

Die Resultate vorstehender Untersuchungen sind:

1) durch Erhitzen von metallischem Eisen mit einem Ueberschuß von Schwefel entstehen je nach der Temperatur Bisulfuret, Sesquisulfuret oder Sulfuret, letzteres in starker Glühhitze. Die bisherige Annahme, das gewöhnliche Schwefeleisen habe die Zusammensetzung des Magnetkieses, beruht auf einer falsch gedeuteten Angabe Stromeyer's.

2) Eisenoxyd und Schwefel (im Ueberschuß) geben in starker Glühhitze gleichfalls nur Eisensulfuret; bei schwachem Glühen oder überhaupt in niederer Temperatur erhält man das Sesquisulfuret. Eine Verbindung beider, d. h. Magnetkies, welche Stromeyer auf diesem Wege erhalten hat, fand ich nicht. Je niedriger aber die Temperatur ist, um so mehr Eisenoxyd bleibt mit dem Sesquisulfuret gemengt.

3) Eisenoxyd verwandelt sich beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff, wenn die Temperatur nicht bis zum Glühen

steigt, in ein Oxydsulfuret, welches aus 1 At. Oxyd und 3 At. Sesquisulfuret besteht; steigert man die Temperatur, so enthält das Product weniger Eisenoxyd, dafür aber eine gewisse Menge Eisensulfuret, und wendet man lebhaftes Glühhitze an, so bleibt zuletzt ein sauerstoffreiches Schwefeleisen, welches die Zusammensetzung des Magnetkieses hat.

4) In diese letztere Verbindung verwandelt sich der Schwefelkies bei mäßig starkem Glühen für sich oder in einem Strom von Kohlensäure.

5) Aeltere und neue Analysen von Magnetkies zeigen zwar, daß seine Zusammensetzung  $= \text{Fe}^n \text{S}^{n+1}$  ist, geben aber  $n = 5, 6, 7, 8, 9, 10$ . Die reinsten Abänderungen sprechen indessen für  $\text{Fe}^7 \text{S}^8$  oder  $\text{Fe}^8 \text{S}^9 = \overset{\text{Fe}^5}{\text{Fe}} \overset{\text{Fe}^3}{\text{Fe}}$  oder  $\overset{\text{Fe}^6}{\text{Fe}} \overset{\text{Fe}}{\text{Fe}}$ .

6) Meine frühere Annahme, daß in gewissen Meteor-eisen Eisensulfuret vorkomme, hat sich durch neue Analysen bestätigt. Haidinger hat es *Troilit* genannt. Das in dem Eisen von Seelägen enthaltene ist nickelfrei, das aus dem Eisen von Sevier County enthält etwas Nickel, während sonderbarerweise unter den terrestrischen Mineralien nur isomere Mischungen von Eisensulfuret mit den S. des Nickels etc. bisjetzt bekannt sind. Die Meteoriten enthalten also theils Eisensulfuret, theils Magnetkies.

7) Das spec. Gewicht der Schwefelungsstufen des Eisens ist unabhängig von den relativen Mengen der Bestandtheile. Das krystallisirte Bisulfuret ist schwerer als das Sulfuret, und dieses wiederum schwerer als das Sesquisulfuret.

#### IV. Ueber die Superoxyde der Radicale organischer Säuren;

von Sir B. C. Brodie, Bart. F.R.S.,

Professor der Chemie an der Universität Oxford.

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> zeigte ich der *Royal Society* die Entdeckung einer neuen Gruppe chemischer Verbindungen an, der Superoxyde der Radicale organischer Säuren. Es sind dies Körper, die unter den Verbindungen dieser Radicale dieselbe relative Stellung einnehmen, wie Wasserstoff-, Barium- oder Mangansuperoxyd unter den Verbindungen letzterer Elemente.

Die Untersuchung dieser Superoxyde ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Es ist durchaus nicht leicht, sich in irgend erheblicher Menge die wasserfreien Säuren und Chloride darzustellen, was nur der erste Schritt in der Darstellung der Superoxyde ist. Auch ist die größere Mehrzahl dieser Substanzen außerordentlich unbeständig; sie werden in derselben Reaction zersetzt, durch die sie gebildet sind, und die wirklich erhaltene Quantität ist sehr viel kleiner als diejenige, welche man der Theorie nach erhalten sollte. Man kann wenig Hoffnung auf eine vollständige und erfolgreiche Untersuchung der Zersetzungen dieser Körper hegen, bis Methoden entdeckt sind, durch die man die Substanzen selbst besser darstellen kann. Aus diesen Gründen ist es mir noch nicht möglich gewesen, die Umformungen derselben einem so gründlichen Studium zu unterwerfen, wie es der Gegenstand verdient, und wie es ohne Zweifel einstens eine reiche Ernte von Entdeckungen zur Folge haben wird.

Nur in Bezug auf eins der organischen Superoxyde, auf das Benzoylsuperoxyd lassen sich obige Bemerkungen nicht anwenden. Diese schöne Substanz kann mit verhältnißmäßiger Leichtigkeit erhalten werden, und ich hoffe die

1) *Proceedings of the Royal Society*, vol. IX, p. 361.



Untersuchung ihrer Metamorphosen zu verfolgen. Es schien mir jedoch von besonderer Wichtigkeit, die vollkommene Allgemeinheit der Fundamental-Reaction festzustellen, nach der die organischen Superoxyde gebildet sind. Diese habe ich durch die Bildung verschiedener Glieder der Gruppe bewerkstelligt, und es ist mir auch, wenigstens in einem Beispiele gelungen, die Constitution des Superoxydes einer zweibasischen Säure festzustellen, eines Gliedes einer neuen Classe chemischer Substanzen, die fundamental verschieden, (wie die Chemiker vielleicht voraussetzen würden) von den Superoxyden der einbasischen Säuren und durch gut ausgeprägte Reactionen charakterisirt sind.

Das Bariumsuperoxyd kann rücksichtlich des bestimmten und allgemeinen Charakters seiner Reactionen an die Seite der Alkalien selbst gestellt werden. Jede wasserfreie organische Säure, mit der ich das Experiment gemacht habe, wurde ohne Ausnahme durch seine Einwirkung in ein organisches Superoxyd verwandelt. Es ist ein neues Hilfsmittel bei chemischen Untersuchungen, bewunderungswürdig durch die Kraft und Einfachheit seiner Einwirkung. Dasselbe wird in der Zukunft der Chemie sicherlich manche Anwendungen neben denen finden, die hier aufgezählt sind. Seine Darstellung ist ein Gegenstand von Wichtigkeit.

Darstellung des Bariumsuperoxyds.

Das Bariumsuperoxyd, bereitet durch Ueberleiten von Sauerstoff über erhitzten Baryt, ist für die Zwecke der folgenden Experimente unbrauchbar, und zwar aus dem Grunde, weil die Oxydation des Baryts niemals vollständig ist, und weil das Superoxyd mit bedeutenden Quantitäten von Bariumoxyd gemischt ist. Indessen der erste Schritt zur Bereitung des reinen Superoxyds ist die Bereitung des rohen Materials.

Wenn Sauerstoffgas über Stückchen Baryt geleitet wird, die in einer Porzellanröhre erhitzt werden, so geht die Absorption des Gases anfänglich mit großer Geschwindigkeit

von Statten, und wenn die Hitze gehörig regulirt wird, so entweicht auch nicht eine Spur von Sauerstoff aus dem Apparate. Nichtsdestoweniger ist es außerordentlich schwer, so lange man auch die Einwirkung des Sauerstoffs fort-dauern läßt, in dieser Weise ein Superoxyd zu bereiten, was mehr als ungefähr 6 Theile Sauerstoff auf 100 Baryt enthält. Die theoretische Menge Sauerstoff, die zur Bildung des Superoxyds erforderlich ist, beträgt dagegen 10,46 Theile Sauerstoff auf 100 Baryt. Bei weitem der einfachste und praktischste Proceß zur Oxydation des Baryts ist der von Liebig angegebene, welcher darin besteht, eine innige Mischung von gepulvertem Baryt und chlorsaurem Kali einer mäßigen Hitze auszusetzen. Die Mischung wird nach und nach in einen bis zur dunkeln Rothgluth erhitzten Tiegel eingetragen; man bemerkt ein Erglühen, sobald das chlorsaure Kali schmilzt. Die geschmolzene Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen, was einen unlöslichen Rückstand hinterläßt, der große Quantitäten von Bariumsuperoxyd enthält.

Indem ich die Menge Sauerstoff bestimmte, die mit dem Baryt in letzterem Producte verbunden war, fand ich, daß das Superoxyd nicht über die Hälfte der theoretischen Menge des Sauerstoffs enthielt. Die folgenden Experimente lassen wenig Zweifel, daß der Baryt bei dieser Reaction nicht zu Bariumsuperoxyd, sondern zu Bariumsesquioxid oxydirt wird. Wenn dagegen Sauerstoff über Baryt geleitet wird, so scheint die Einwirkung nicht absolut bei diesem Punkte einzuhalten, aber ungeachtet dessen findet man nur geringe Quantitäten Superoxyd gebildet.

Expt. I. 4,726 Grm. Baryt wurden gepulvert und mit einem Drittel des Gewichts chlorsauren Kalis gemischt. Die Mischung wurde nach und nach in einen zur dunkeln Rothgluth erhitzten Platintiegel getragen. Nach dem ersten Erglühen, was ohne alle äußere Vermehrung der Temperatur von Statten geht, wurde der Tiegel etwas stärker erhitzt, so daß man sich der Zersetzung des chlorsauren Kalis versichert halten konnte. Die Masse wurde gepulvert, mit

Wasser gemischt und in sehr verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde schwach alkalisch gemacht durch Hinzufügen von Barytwasser, welches Spuren von Eisen und Thonerde niederschlägt, die stets im Baryt enthalten sind. Die Lösung wurde dann rasch filtrirt, sogleich angesäuert und durch Zusatz von Wasser auf ein Volumen von 500 Cub.-Cent. gebracht. 10 Cub.-Cent. dieser Lösung, titirt mit einer Normal-Lösung von Uebermangansäure, von der ein Theil 0,000516 Grm. Sauerstoff aequivalent war, erforderten in zwei Experimenten 8,6 und 8,7 Theile dieser Lösung. Da nun 8,65 Theile der Uebermangansäure 0,0004465 Grm. Sauerstoff aequivalent waren, so enthielten die 500 Cub.-Cent. der Bariumsuperoxydlösung 0,22325 Grm. Sauerstoff; mithin hatten 100 Theile Baryt 4,718 Theile Sauerstoff absorbirt.

In drei andern Experimenten, die in einer ähnlichen Weise ausgeführt waren, und in denen 5 Grm. Baryt beziehungsweise mit  $\frac{1}{4}$ , mit  $\frac{2}{3}$  und mit einem gleichen Gewichte chlorsauren Kalis gemischt waren, wurde genau dasselbe Resultat erhalten.

Expt. II. 5,084 Grm. Baryt wurden mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts überchlorsauren Kalis gemischt: im Uebrigen wurde das Experiment genau wie zuvor ausgeführt. 10 Cub.-Cent. der erhaltenen Superoxydlösung erforderten 9,8 Theile übermangansäuren Kalis. 1 Theil des angewandten übermangansäuren Kalis war 0,000548 Grm. Sauerstoff aequivalent. Also 100 Theile Baryt hatten sich mit 5,284 Theilen Sauerstoff verbunden. Bei Bildung von Bariumsesquioxyd würden 100 Theile Baryt sich mit 5,228 Theilen Sauerstoff verbinden.

Wenn Kalk oder Strontian in dem vorhergehenden Experimente für Baryt substituirt wird, so konnte nicht eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd in der daraus erhaltenen Lösung entdeckt werden.

Um reines Bariumsuperoxyd zu erhalten, wird das, nach einem der obigen Processe erhaltene rohe Superoxyd fein gepulvert und mit Wasser in einem Mörser gerieben, um

es ganz in Hydrat zu verwandeln. Darauf wird es allmählich mit sehr verdünnter Salzsäure gemischt, wobei man Sorge trägt, die Lösung immer sauer zu erhalten. Diese Lösung wird filtrirt und mit einem geringen Ueberschusse von Barytwasser alkalisch gemacht. Die Hinzufügung des letzteren bewirkt die Fällung der Thonerde und des Eisens. Die alkalische Lösung, die sofort anfängt sich zu zersetzen, wird schnell durch leinene Filter filtrirt, und zum klaren Filtrate ein Ueberschuss von Barytwasser gegeben. Das Bariumsuperoxydhydrat wird in glänzenden Blättchen niedergeschlagen, die in Wasser unlöslich sind und durch Decantation gewaschen werden können. Um sich zu überzeugen, ob das ganze Superoxyd gefällt ist, kann man eine kleine Portion der Lösung filtriren und angesäuert mit einer verdünnten Lösung von zweifach chromsaurem Kali prüfen.

Den gewaschenen Niederschlag hat man auf einem Filter zu sammeln, zwischen Löschpapier auszupressen und unter der Luftpumpe zu trocknen; wodurch das ganze Krystallisationswasser entfernt werden kann. Das trockene Superoxyd besitzt dann die Form eines feinen, weissen, der Magnesia ähnlichen Pulvers. Ich habe diese Substanz analysirt und gefunden, dass sie aus wasserfreiem Bariumsuperoxyd,  $\text{Ba}_2\text{O}_3$ , besteht; die einzige Verunreinigung besteht in einer Spur von kohlensaurem Baryt. In diesem Zustande ist dasselbe vollkommen beständig.

Die absolute Menge Bariumsuperoxyd, die in den verschiedenen Proben enthalten und in den folgenden Experimenten angewandt war, wurde entweder durch eine directe Bestimmung des Sauerstoffs ermittelt, der sich durch die Einwirkung von Platinschwarz und einer verdünnten Säure aus demselben entwickelte, oder durch eine Normal-Lösung von übermangansaurem Kali, gemäß der Methode, welche ich in einer früheren Abhandlung angeführt habe.

Benzoëlsuperoxyd,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Benzoëlsuperoxyd wird durch die Einwirkung entweder von Chlorbenzoyl oder von wasserfreier Benzoëlsäure

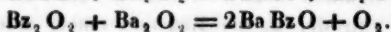
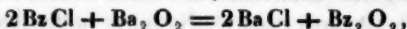
auf Bariumsuperoxydhydrat bereitet. Wenn die folgenden Vorsichtsmafsregeln getroffen werden, so ist die Reaction vollkommen sicher.

Man wägt äquivalente Mengen von Chlorbenzoyl und Bariumsuperoxyd ab. Das Bariumsuperoxyd wird in Hydrat verwandelt und zwischen Löschpapier ausgeprefst, um den Ueberschufs von Wasser zu entfernen; es wird sodann in einem kleinen Mörser nach und nach zum Chlorbenzoyl gegeben; beide Substanzen werden mittelst eines Pistills gut gemischt. Die Mischung läfst man einige Stunden stehen, giebt die erhaltene Substanz, nachdem sie mit Wasser vermischt ist, auf ein Filter und wäscht aus, bis das Chlorbarium entfernt ist. Darauf wird sie mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, so dafs sie schwach alkalisch reagirt. Nachdem so die Benzoësäure entfernt ist, von der in der Reaction immer eine gewisse Portion gebildet wird, prefst man die Substanz zwischen Löschpapier aus und trocknet sie unter der Luftpumpe. Nachdem sie vollkommen trocken ist, wird sie in Schwefelkohlenstoff bei einer Temperatur, die 35° C. nicht übersteigen darf, gelöst und drei bis viermal aus dieser Flüssigkeit krystallisirt.

Unter mehreren, ein wenig von einander abweichenden Bereitungsmethoden gab diese bei weitem die günstigsten Resultate. In einem Experimente z. B. wurden von 20 Grm. Chlorbenzoyl 15,2 Grm. rohes Superoxyd, wie es unter der Luftpumpe getrocknet war, erhalten, was einer theoretischen Ausbeute von 88,26 Proc. entspricht. Wenn ein Ueberschufs von Wasser zugegen ist, so wird die erhaltene Menge Benzoylsuperoxyd bedeutend vermindert. Die Verwendung des Hydrates des Bariumsuperoxyds scheint für die Reaction wesentlich zu seyn. Eine äquivalente Menge Bariumsuperoxyd mit Benzoësäureanhydrid gemischt, welches in Aether gelöst war, und darauf fünf bis sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt, blieb ohne alle Einwirkung. Dasselbe schien unter den gleichen Umständen mit

äquivalenten Mengen Chlorbenzoyl und Bariumsuperoxyd der Fall zu seyn.

Wenn beim Bereiten dieser Substanz Bariumsuperoxyd im Ueberschuß genommen wird, d. h. mehr als ein Aeq. Superoxyd  $Ba_2O_2$ , auf zwei Aeq. Chlorbenzoyl,  $2BzCl$ , so findet man die Ausbeute an Benzoylsuperoxyd geringer, und wenn ein großer Ueberschuß des Bariumsuperoxyds angewandt wird, wie z. B. ein Äquivalent dieser Substanz  $Ba_2O_2$ , auf ein Äquivalent Chlorbenzoyl,  $BzCl$ , so wird Sauerstoffgas entwickelt und kaum eine Spur Superoxyd gebildet. Diefes hat in dem Umstande seinen Grund, daß der Reaction, in welcher das Benzoylsuperoxyd gebildet wird, augenblicklich eine zweite Reaction folgt, in der diese Substanz wieder zerstört wird, nach den Gleichungen



Ich habe durch einen directen Versuch festgestellt, daß das Bariumsuperoxyd, wenn es mit Benzoylsuperoxyd in Wasser gemischt ist, unter der Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt wird.

Es ist dies ein schlagendes Beispiel einer Classe von Zersetzungen, die ich kürzlich der Königlichen Gesellschaft mitgetheilt habe: indem ein Äquivalent des Bariumsuperoxyds als ein Oxydationsmittel wirkt, während ein zweites Äquivalent als ein Reductionsmittel wirkt, wo es die in der ersten Reaction gebildete Substanz wieder zerstört.

Das so bereitete Benzoylsuperoxyd bildet herrliche Krystalle. Aus bedeutenden Quantitäten Lösung habe ich diese Krystalle zuweilen von drei-viertel Zoll Durchmesser erhalten. Sie gehören zum rhombischen Systeme und ihre Form, wie sie aus Aether krystallisiren, ist durch Prof. W. H. Miller in Cambridge <sup>1)</sup> untersucht worden. Es ist schwer den Schmelzpunkt dieser Substanz mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen. Ihr Zersetzungspunkt liegt dicht beim Schmelzpunkte und nur in sehr kleinen Quantitäten läßt

1) *Proceedings of the Royal Society, January 15, 1862.*

sie sich ohne Zersetzung schmelzen. Meine Experimente indessen bestimmen den Schmelzpunkt zu  $103,5^{\circ}$  C. Bei  $15^{\circ}$  C. lösen 100 Theile Schwefelkohlenstoff 2,53 Theile Benzoylsuperoxyd. Es ist außerdem löslich in Aether und Benzol.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,3975 Grm. Substanz gaben:

Kohlensäure 1,0103

Wasser 0,1512.

II. 0,4412 Grm. derselben Substanz, zweimal krystallisirt, gaben:

Kohlensäure 1,1213

Wasser 0,1661.

Diese Zahlen geben, auf 100 Theile berechnet:

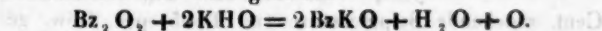
	I.	II.
Kohlenstoff	69,31	69,31
Wasserstoff	4,23	4,18
Sauerstoff	26,46	26,51
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Diese Zahlen sollten der Theorie nach seyn:

$C_{14} = 168$	69,42
$H_{10} = 10$	4,13
$O_4 = 64$	26,45
<u>242.</u>	<u>100,00.</u>

Ich habe diese Substanz mit denselben Resultaten wiederholt bereitet und analysirt.

Wenn Benzoylsuperoxyd mit einer Lösung von Kalihydrat gekocht wird, so entwickelt sich Sauerstoffgas und benzoësaures Kali wird gebildet.



Wenn Benzoylsuperoxyd erhitzt wird, so zersetzt es sich mit einer leichten Explosion. Durch Mischen des feingepulverten Superoxyds mit Sand kann die Einwirkung gemäßiget werden; unter diesen Umständen wird Kohlen säureanhydrid entwickelt. Die Zersetzung beginnt bei etwa  $85^{\circ}$  C. Ich habe den Gewichtsverlust ermittelt, den die Substanz bei dieser Zersetzung erleidet. In zwei Experi-



menten verloren 100 Theile Superoxyd 18,6 und 18,18 Theile; in drei andern Experimenten wurden etwas niedrigere Zahlen erhalten, 17,78, 16,56 und 16,7 Proc. Der theoretische Verlust, wenn ein Aequivalent Kohlensäureanhydrid,  $\text{CO}_2$ , von einem Aequivalente Superoxyd,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , entwickelt wird, würde 18,18 Proc. seyn. Die Substanz, welche durch die Entfernung eines Aequivalents Kohlenanhydrids von dem Benzoylsuperoxyd,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , gebildet wird, würde mit benzoësaurem Phenyl oxyd isomer seyn.

Es ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen, die Einwirkung so zu leiten, daß sich dabei nur eine Substanz gebildet hätte. Während der Zersetzung sublimirt eine kleine Menge Benzoësäure, und nachdem der Sand mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung filtrirt und abgedampft ist, erhält man eine kleberige Substanz, von der bei anhaltendem Kochen in Wasser ein Theil gelöst wird. Benzoësäure geht mit dem Wasserdampfe über, und schliesslich bleibt ein hartes, vollkommen durchsichtiges Harz zurück, welches in Kali löslich ist und in jeder Beziehung einem natürlichen Harze gleicht. Ich hoffe auf diese Substanz wieder zurückzukommen.

Wenn Benzoylsuperoxyd mit einem grofsen Ueberschusse concentrirter Salpetersäure behandelt wird, so löst es sich in der Säure. Wenn diese Lösung in Wasser gegossen wird, so scheidet sich eine hellgelbe flockige Substanz aus, die, unter der Luftpumpe getrocknet, in Schwefelkohlenstoff löslich ist.

3 Grm. Benzoylsuperoxyd wurden in ungefähr 75 Cub.-Cent. rauchende Salpetersäure von 1,505 spec. Gew. gegeben. Es war keine bemerkbare Temperaturerhöhung oder Gasentwicklung wahrzunehmen. Das Superoxyd wurde äufserst schnell aufgelöst, die Mischung nahm eine dunklere Farbe an, und nach einiger Zeit war das Gefäfs mit Dämpfen von Untersalpetersäure angefüllt. Nachdem die salpetersaure Lösung ungefähr vier und zwanzig Stunden gestanden hatte, wurde sie mit dem zehnfachen Volumen



Wasser gemischt. Der gebildete Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und durch Waschen von Säure befreit. Er wurde dann unter der Luftpumpe getrocknet und in Schwefelkohlenstoff gelöst. Beim Abkühlen trennte sich vom Schwefelkohlenstoff ein hellgelber flockiger Körper. Dieser wurde wieder unter der Luftpumpe getrocknet und analysirt.

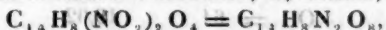
I. 0,4167 Grm. Substanz gaben:  
Kohlensäure 0,7735 Grm.  
Wasser 0,0969 „

II. 0,433 Grm. derselben Substanz, gaben bei einer Temperatur von 18° C. und einem Barometerdrucke von 758,5 Millm., 32,5 Cub.-Cent. Stickstoff. Diefs entspricht einem Gewichte von 0,0374 Grm. Stickstoff.

Aus diesen Bestimmungen erhalten wir die Resultate:

Kohlenstoff	50,60
Wasserstoff	2,58
Stickstoff	8,49
Sauerstoff	38,33
	<hr/> 100,00

Die Formel der Substanz, wie sie sich vom Benzoylsuperoxyd durch Substitution zweier Atome Untersalpetersäure,  $\text{NO}_2$ , für zwei Atome Wasserstoff, H, ableitet, ist



und erfordert:

$\text{C}_{14}$	= 168	50,60
$\text{H}_8$	= 8	2,41
$\text{N}_2$	= 28	8,43
$\text{O}_8$	= 128	38,56
	<hr/> 332	<hr/> 100,00

Dieser Körper zersetzt sich, wenn er erhitzt wird, mit einer schwachen Explosion. Er hinterläßt dabei eine harzige Materie, die im Aussehen der gleicht, welche durch die Zersetzung des Benzoylsuperoxyds gebildet wird.

Gerhardt gelang es nicht, die wasserfreie Nitrobenzoesäure<sup>1)</sup> in reinem Zustande zu gewinnen, weil sie Was-  
1) *Annales de Chimie*, T. III, p. 37 et 321.

ser mit Leichtigkeit zersetzt. Das Nitrobenzoylsuperoxyd steht zu dieser Säure in demselben Verhältnisse, wie das Benzoylsuperoxyd zur wasserfreien Benzoësäure.

#### Cumylsuperoxyd.

Das Bariumsuperoxyd wird durch Cumylchlorür genau so zersetzt, wie durch Benzoylchlorür. Die daraus erhaltene Substanz krystallisirt aus Aether in langen und schönen Nadeln, die erhitzt explodiren, indem sie einen harzigen Rückstand hinterlassen.

Ich habe diese Substanz nur einmal dargestellt, und es gelang mir nicht, sie im Zustande vollkommener Reinheit zu gewinnen.

0,3798 Grm. der Substanz gaben 1,020 Grm. Kohlensäure und 0,2392 Grm. Wasser. Diese Zahlen geben auf 100 Theile berechnet:

Kohlenstoff	73,24
Wasserstoff	7,00
Sauerstoff	19,76
	<hr/> 100,00.

Die Formel  $C_{20}H_{22}O_4$  erfordert:

$C_{20} =$	240	74,23
$H_{22} =$	22	6,75
$O_4 =$	64	19,02
	<hr/> 326	<hr/> 100,00.

Das Cumylsuperoxyd selbst ist mit Spuren einer Substanz vermischt, die durch Krystallisation ausserordentlich schwer zu entfernen ist und die den Procentgehalt an Kohlenstoff in der Analyse erniedrigt. Trotz der Differenz von einem Procent Kohlenstoff zwischen der gefundenen und theoretisch berechneten Zusammensetzung, können wir die Substanz als Cumylsuperoxyd annehmen.

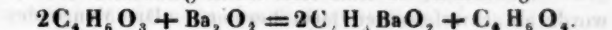
#### Acetylsuperoxyd.

Beim Bereiten der Superoxyde der Acetyl-Reihen hat die Anwendung der wasserfreien Säure grosse Vortheile vor der des entsprechenden Chlorürs. Durch die Einwir-

lung des Anhydrids der Säure auf Bariumsuperoxyd ist es mir gelungen, drei dieser Superoxyde darzustellen, nämlich die des Acetyls, Butyls und Valeryls.

Acetylsuperoxyd bereitet man durch Auflösen von wasserfreier Essigsäure in reinem Aether und allmähliches Eintragen einer äquivalenten Menge Bariumsuperoxyd.

Die Zersetzung findet statt nach der Gleichung:



Die Reaction ist von einer Temperaturerhöhung begleitet, die den Aether kochen macht; die Temperatur darf diesen Punkt jedoch nicht erreichen. Nachdem die Lösung einige Zeit gestanden hat, filtrirt man sie von dem gelatinösen Rückstande, welcher keine Spur von Bariumsuperoxyd enthält, und destillirt den Aether bei sehr niedriger Temperatur ab, indem man sorgfältig vermeidet, daß die Temperatur nicht gegen das Ende der Operation steigt. Der Rückstand, der erst mit Wasser und dann mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen wird, stellt eine dicke und kleberige Flüssigkeit dar. Ich habe in dieser Weise bis an 20 Grm. Essigsäureanhydrid auf einmal verarbeitet, die ungefähr in ihrer vierfachen Volummenge reinen Aethers gelöst waren. Die Hinzufügung der äquivalenten Menge Bariumsuperoxyds nimmt zwei Stunden in Anspruch. Von diesen 20 Grm. wasserfreier Essigsäure wurde nur soviel Acetylsuperoxyd erhalten, als für die folgenden zwei Bestimmungen ausreichend war. Die Analyse wurde so ausgeführt.

Eine unbestimmte Quantität Acetylsuperoxyd wurde mit etwas Wasser auf den Boden eines Kugelapparates gegeben, wie er für die Bestimmung des Sauerstoffs im Bariumsuperoxyd gebraucht wird, und den ich in einer früheren Abhandlung beschrieben habe. Die Kugel wurde mit Barytwasser gefüllt, eine kleine, Platinschwarz enthaltende Röhre in den Apparat gestellt und das Ganze gewogen. Das Superoxyd wurde jetzt zersetzt, indem man das Barytwasser aus der Kugel in die Flasche laufen liefs. Essigsaurer Baryt und Bariumsuperoxyd wurden gebildet. Das

Bariumsuperoxyd wurde zersetzt, indem man das in der kleinen Röhre enthaltene Platinschwarz damit in Berührung brachte. Nach der Beendigung der Reaction wurde der Apparat wieder gewogen und der Verlust an Sauerstoff auf diese Weise ermittelt.

Ein Strom Kohlensäure wurde jetzt durch die Lösung geleitet, welche gekocht und filtrirt wurde. Der Baryt wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Menge desselben entspricht der des essigsauren Baryts, welcher durch die Zersetzung des Acetylsuperoxyds entstanden ist.

Experiment I. Das Gewicht des Apparats vor und nach dem Experimente ergab 0,1225 Grm. als Verlust an Sauerstoff.

Die Lösung durch Schwefelsäure gefällt, gab 1,776 Grm. schwefelsauren Baryt.

Experiment II. Der Sauerstoffverlust, wie zuvor bestimmt, war 0,137 Grm.

Die Lösung durch Schwefelsäure gefällt gab 1,944 Grm. schwefelsauren Baryt.

In Experiment I wurden auf 100 Theile gebildeten schwefelsauren Baryt 6,89 Theile Sauerstoffgas entwickelt.

In Experiment II wurden auf 100 Theile gebildeten schwefelsauren Baryt 7,04 Theile Sauerstoff entwickelt.

Die Theorie erfordert, dass auf jede 100 Theile gebildeten schwefelsauren Baryt 6,86 Theile Sauerstoff entwickelt werden sollten.

Wenn ein kleiner Tropfen Acetylsuperoxyd auf einem Uhrglase erhitzt wird, so zersetzt er sich mit einer eben so heftigen Explosion wie Chlorstickstoff. Deshalb hat man bei der Bereitung des Superoxyds die größte Vorsicht zu beobachten, besonders während des Abdestillirens des Aethers, indem es gelöst ist. Ich hatte diese Operation häufig ohne Unfall ausgeführt, bis einmal mein Assistent damit beschäftigt war, den Aether von einer etwas beträchtlichen Quantität der Substanz abzudestilliren, welche in einer Flasche enthalten war, die in dem warmen Wasser eines kleinen kupfernen Wasserbades stand. Wahrscheinlich war die Tempe-

ratur zu hoch gestiegen, so daß gegen das Ende der Operation eine heftige Explosion wie ein Kanonenschuß stattfand. Das kupferne Wasserbad hatte ein großes Loch bekommen, durch das man die Hand schieben konnte, indem das Kupfer nach außen auf die Seiten des Gefäßes zurückgebogen war. Die Explosion, obgleich von außerordentlicher Heftigkeit, war ganz local, und im Laboratorium war sonst nichts beschädigt worden.

Das Acetylsuperoxyd wird schnell unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zersetzt. Eine Quantität der Substanz wurde im Dunkeln unverändert länger als achtzehn Stunden aufbewahrt, während dieselbe Substanz, im hellen Sonnenlichte in Wasser gegeben, schnell verschwand.

Dieses Superoxyd ist ein höchst energisches Oxydationsmittel; es bleicht Indigo sofort wie Chlor, es scheidet Iod aus der Iodwasserstoffsäure und dem Iodkalium ab, es verwandelt eine Lösung von Ferrocyankalium in Ferricyanalkalium und oxydirt augenblicklich Manganoxydulhydrat.

Diese Eigenschaften hat es mit dem Wasserstoffsuperoxyd gemein; aber es ist anderseits von dieser Substanz unterschieden, indem es die eigenthümlichen Reductionswirkungen nicht hervorbringt, durch die das Wasserstoffsuperoxyd charakterisirt ist. Es reducirt keine saure Chrom- oder Uebermangansäurelösung. Barytwasser zu Acetylsuperoxyd gegeben, welches in Wasser suspendirt ist, verursacht sofort einen Niederschlag von Krystallen von Bariumsuperoxydhydrat.

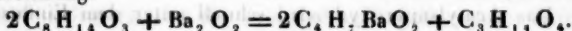
Wir können keinen überzeugendern Beweis haben, wenn ein solcher Beweis überhaupt nöthig wäre, als dieses Experiment, daß die Verschiedenheit der Eigenschaften, welche der Sauerstoff in seinen verschiedenen Verbindungen zeigt, nicht, wie man meinte, die Folge der Existenz gewisser bestimmter Varietäten dieses Elementes ist, sondern die Folge des Umstandes, daß die Verbindungseigenschaften des Sauerstoffs, wie die anderer Elemente, je nach der Natur der chemischen Substanzen sich ändern, mit denen er verbunden ist.

294 O 25b 25a 1 25b 25c 25d 25e 25f 25g 25h 25i 25j 25k 25l 25m 25n 25o 25p 25q 25r 25s 25t 25u 25v 25w 25x 25y 25z 26a 26b 26c 26d 26e 26f 26g 26h 26i 26j 26k 26l 26m 26n 26o 26p 26q 26r 26s 26t 26u 26v 26w 26x 26y 26z 27a 27b 27c 27d 27e 27f 27g 27h 27i 27j 27k 27l 27m 27n 27o 27p 27q 27r 27s 27t 27u 27v 27w 27x 27y 27z 28a 28b 28c 28d 28e 28f 28g 28h 28i 28j 28k 28l 28m 28n 28o 28p 28q 28r 28s 28t 28u 28v 28w 28x 28y 28z 29a 29b 29c 29d 29e 29f 29g 29h 29i 29j 29k 29l 29m 29n 29o 29p 29q 29r 29s 29t 29u 29v 29w 29x 29y 29z 30a 30b 30c 30d 30e 30f 30g 30h 30i 30j 30k 30l 30m 30n 30o 30p 30q 30r 30s 30t 30u 30v 30w 30x 30y 30z 31a 31b 31c 31d 31e 31f 31g 31h 31i 31j 31k 31l 31m 31n 31o 31p 31q 31r 31s 31t 31u 31v 31w 31x 31y 31z 32a 32b 32c 32d 32e 32f 32g 32h 32i 32j 32k 32l 32m 32n 32o 32p 32q 32r 32s 32t 32u 32v 32w 32x 32y 32z 33a 33b 33c 33d 33e 33f 33g 33h 33i 33j 33k 33l 33m 33n 33o 33p 33q 33r 33s 33t 33u 33v 33w 33x 33y 33z 34a 34b 34c 34d 34e 34f 34g 34h 34i 34j 34k 34l 34m 34n 34o 34p 34q 34r 34s 34t 34u 34v 34w 34x 34y 34z 35a 35b 35c 35d 35e 35f 35g 35h 35i 35j 35k 35l 35m 35n 35o 35p 35q 35r 35s 35t 35u 35v 35w 35x 35y 35z 36a 36b 36c 36d 36e 36f 36g 36h 36i 36j 36k 36l 36m 36n 36o 36p 36q 36r 36s 36t 36u 36v 36w 36x 36y 36z 37a 37b 37c 37d 37e 37f 37g 37h 37i 37j 37k 37l 37m 37n 37o 37p 37q 37r 37s 37t 37u 37v 37w 37x 37y 37z 38a 38b 38c 38d 38e 38f 38g 38h 38i 38j 38k 38l 38m 38n 38o 38p 38q 38r 38s 38t 38u 38v 38w 38x 38y 38z 39a 39b 39c 39d 39e 39f 39g 39h 39i 39j 39k 39l 39m 39n 39o 39p 39q 39r 39s 39t 39u 39v 39w 39x 39y 39z 40a 40b 40c 40d 40e 40f 40g 40h 40i 40j 40k 40l 40m 40n 40o 40p 40q 40r 40s 40t 40u 40v 40w 40x 40y 40z 41a 41b 41c 41d 41e 41f 41g 41h 41i 41j 41k 41l 41m 41n 41o 41p 41q 41r 41s 41t 41u 41v 41w 41x 41y 41z 42a 42b 42c 42d 42e 42f 42g 42h 42i 42j 42k 42l 42m 42n 42o 42p 42q 42r 42s 42t 42u 42v 42w 42x 42y 42z 43a 43b 43c 43d 43e 43f 43g 43h 43i 43j 43k 43l 43m 43n 43o 43p 43q 43r 43s 43t 43u 43v 43w 43x 43y 43z 44a 44b 44c 44d 44e 44f 44g 44h 44i 44j 44k 44l 44m 44n 44o 44p 44q 44r 44s 44t 44u 44v 44w 44x 44y 44z 45a 45b 45c 45d 45e 45f 45g 45h 45i 45j 45k 45l 45m 45n 45o 45p 45q 45r 45s 45t 45u 45v 45w 45x 45y 45z 46a 46b 46c 46d 46e 46f 46g 46h 46i 46j 46k 46l 46m 46n 46o 46p 46q 46r 46s 46t 46u 46v 46w 46x 46y 46z 47a 47b 47c 47d 47e 47f 47g 47h 47i 47j 47k 47l 47m 47n 47o 47p 47q 47r 47s 47t 47u 47v 47w 47x 47y 47z 48a 48b 48c 48d 48e 48f 48g 48h 48i 48j 48k 48l 48m 48n 48o 48p 48q 48r 48s 48t 48u 48v 48w 48x 48y 48z 49a 49b 49c 49d 49e 49f 49g 49h 49i 49j 49k 49l 49m 49n 49o 49p 49q 49r 49s 49t 49u 49v 49w 49x 49y 49z 50a 50b 50c 50d 50e 50f 50g 50h 50i 50j 50k 50l 50m 50n 50o 50p 50q 50r 50s 50t 50u 50v 50w 50x 50y 50z 51a 51b 51c 51d 51e 51f 51g 51h 51i 51j 51k 51l 51m 51n 51o 51p 51q 51r 51s 51t 51u 51v 51w 51x 51y 51z 52a 52b 52c 52d 52e 52f 52g 52h 52i 52j 52k 52l 52m 52n 52o 52p 52q 52r 52s 52t 52u 52v 52w 52x 52y 52z 53a 53b 53c 53d 53e 53f 53g 53h 53i 53j 53k 53l 53m 53n 53o 53p 53q 53r 53s 53t 53u 53v 53w 53x 53y 53z 54a 54b 54c 54d 54e 54f 54g 54h 54i 54j 54k 54l 54m 54n 54o 54p 54q 54r 54s 54t 54u 54v 54w 54x 54y 54z 55a 55b 55c 55d 55e 55f 55g 55h 55i 55j 55k 55l 55m 55n 55o 55p 55q 55r 55s 55t 55u 55v 55w 55x 55y 55z 56a 56b 56c 56d 56e 56f 56g 56h 56i 56j 56k 56l 56m 56n 56o 56p 56q 56r 56s 56t 56u 56v 56w 56x 56y 56z 57a 57b 57c 57d 57e 57f 57g 57h 57i 57j 57k 57l 57m 57n 57o 57p 57q 57r 57s 57t 57u 57v 57w 57x 57y 57z 58a 58b 58c 58d 58e 58f 58g 58h 58i 58j 58k 58l 58m 58n 58o 58p 58q 58r 58s 58t 58u 58v 58w 58x 58y 58z 59a 59b 59c 59d 59e 59f 59g 59h 59i 59j 59k 59l 59m 59n 59o 59p 59q 59r 59s 59t 59u 59v 59w 59x 59y 59z 60a 60b 60c 60d 60e 60f 60g 60h 60i 60j 60k 60l 60m 60n 60o 60p 60q 60r 60s 60t 60u 60v 60w 60x 60y 60z 61a 61b 61c 61d 61e 61f 61g 61h 61i 61j 61k 61l 61m 61n 61o 61p 61q 61r 61s 61t 61u 61v 61w 61x 61y 61z 62a 62b 62c 62d 62e 62f 62g 62h 62i 62j 62k 62l 62m 62n 62o 62p 62q 62r 62s 62t 62u 62v 62w 62x 62y 62z 63a 63b 63c 63d 63e 63f 63g 63h 63i 63j 63k 63l 63m 63n 63o 63p 63q 63r 63s 63t 63u 63v 63w 63x 63y 63z 64a 64b 64c 64d 64e 64f 64g 64h 64i 64j 64k 64l 64m 64n 64o 64p 64q 64r 64s 64t 64u 64v 64w 64x 64y 64z 65a 65b 65c 65d 65e 65f 65g 65h 65i 65j 65k 65l 65m 65n 65o 65p 65q 65r 65s 65t 65u 65v 65w 65x 65y 65z 66a 66b 66c 66d 66e 66f 66g 66h 66i 66j 66k 66l 66m 66n 66o 66p 66q 66r 66s 66t 66u 66v 66w 66x 66y 66z 67a 67b 67c 67d 67e 67f 67g 67h 67i 67j 67k 67l 67m 67n 67o 67p 67q 67r 67s 67t 67u 67v 67w 67x 67y 67z 68a 68b 68c 68d 68e 68f 68g 68h 68i 68j 68k 68l 68m 68n 68o 68p 68q 68r 68s 68t 68u 68v 68w 68x 68y 68z 69a 69b 69c 69d 69e 69f 69g 69h 69i 69j 69k 69l 69m 69n 69o 69p 69q 69r 69s 69t 69u 69v 69w 69x 69y 69z 70a 70b 70c 70d 70e 70f 70g 70h 70i 70j 70k 70l 70m 70n 70o 70p 70q 70r 70s 70t 70u 70v 70w 70x 70y 70z 71a 71b 71c 71d 71e 71f 71g 71h 71i 71j 71k 71l 71m 71n 71o 71p 71q 71r 71s 71t 71u 71v 71w 71x 71y 71z 72a 72b 72c 72d 72e 72f 72g 72h 72i 72j 72k 72l 72m 72n 72o 72p 72q 72r 72s 72t 72u 72v 72w 72x 72y 72z 73a 73b 73c 73d 73e 73f 73g 73h 73i 73j 73k 73l 73m 73n 73o 73p 73q 73r 73s 73t 73u 73v 73w 73x 73y 73z 74a 74b 74c 74d 74e 74f 74g 74h 74i 74j 74k 74l 74m 74n 74o 74p 74q 74r 74s 74t 74u 74v 74w 74x 74y 74z 75a 75b 75c 75d 75e 75f 75g 75h 75i 75j 75k 75l 75m 75n 75o 75p 75q 75r 75s 75t 75u 75v 75w 75x 75y 75z 76a 76b 76c 76d 76e 76f 76g 76h 76i 76j 76k 76l 76m 76n 76o 76p 76q 76r 76s 76t 76u 76v 76w 76x 76y 76z 77a 77b 77c 77d 77e 77f 77g 77h 77i 77j 77k 77l 77m 77n 77o 77p 77q 77r 77s 77t 77u 77v 77w 77x 77y 77z 78a 78b 78c 78d 78e 78f 78g 78h 78i 78j 78k 78l 78m 78n 78o 78p 78q 78r 78s 78t 78u 78v 78w 78x 78y 78z 79a 79b 79c 79d 79e 79f 79g 79h 79i 79j 79k 79l 79m 79n 79o 79p 79q 79r 79s 79t 79u 79v 79w 79x 79y 79z 80a 80b 80c 80d 80e 80f 80g 80h 80i 80j 80k 80l 80m 80n 80o 80p 80q 80r 80s 80t 80u 80v 80w 80x 80y 80z 81a 81b 81c 81d 81e 81f 81g 81h 81i 81j 81k 81l 81m 81n 81o 81p 81q 81r 81s 81t 81u 81v 81w 81x 81y 81z 82a 82b 82c 82d 82e 82f 82g 82h 82i 82j 82k 82l 82m 82n 82o 82p 82q 82r 82s 82t 82u 82v 82w 82x 82y 82z 83a 83b 83c 83d 83e 83f 83g 83h 83i 83j 83k 83l 83m 83n 83o 83p 83q 83r 83s 83t 83u 83v 83w 83x 83y 83z 84a 84b 84c 84d 84e 84f 84g 84h 84i 84j 84k 84l 84m 84n 84o 84p 84q 84r 84s 84t 84u 84v 84w 84x 84y 84z 85a 85b 85c 85d 85e 85f 85g 85h 85i 85j 85k 85l 85m 85n 85o 85p 85q 85r 85s 85t 85u 85v 85w 85x 85y 85z 86a 86b 86c 86d 86e 86f 86g 86h 86i 86j 86k 86l 86m 86n 86o 86p 86q 86r 86s 86t 86u 86v 86w 86x 86y 86z 87a 87b 87c 87d 87e 87f 87g 87h 87i 87j 87k 87l 87m 87n 87o 87p 87q 87r 87s 87t 87u 87v 87w 87x 87y 87z 88a 88b 88c 88d 88e 88f 88g 88h 88i 88j 88k 88l 88m 88n 88o 88p 88q 88r 88s 88t 88u 88v 88w 88x 88y 88z 89a 89b 89c 89d 89e 89f 89g 89h 89i 89j 89k 89l 89m 89n 89o 89p 89q 89r 89s 89t 89u 89v 89w 89x 89y 89z 90a 90b 90c 90d 90e 90f 90g 90h 90i 90j 90k 90l 90m 90n 90o 90p 90q 90r 90s 90t 90u 90v 90w 90x 90y 90z 91a 91b 91c 91d 91e 91f 91g 91h 91i 91j 91k 91l 91m 91n 91o 91p 91q 91r 91s 91t 91u 91v 91w 91x 91y 91z 92a 92b 92c 92d 92e 92f 92g 92h 92i 92j 92k 92l 92m 92n 92o 92p 92q 92r 92s 92t 92u 92v 92w 92x 92y 92z 93a 93b 93c 93d 93e 93f 93g 93h 93i 93j 93k 93l 93m 93n 93o 93p 93q 93r 93s 93t 93u 93v 93w 93x 93y 93z 94a 94b 94c 94d 94e 94f 94g 94h 94i 94j 94k 94l 94m 94n 94o 94p 94q 94r 94s 94t 94u 94v 94w 94x 94y 94z 95a 95b 95c 95d 95e 95f 95g 95h 95i 95j 95k 95l 95m 95n 95o 95p 95q 95r 95s 95t 95u 95v 95w 95x 95y 95z 96a 96b 96c 96d 96e 96f 96g 96h 96i 96j 96k 96l 96m 96n 96o 96p 96q 96r 96s 96t 96u 96v 96w 96x 96y 96z 97a 97b 97c 97d 97e 97f 97g 97h 97i 97j 97k 97l 97m 97n 97o 97p 97q 97r 97s 97t 97u 97v 97w 97x 97y 97z 98a 98b 98c 98d 98e 98f 98g 98h 98i 98j 98k 98l 98m 98n 98o 98p 98q 98r 98s 98t 98u 98v 98w 98x 98y 98z 99a 99b 99c 99d 99e 99f 99g 99h 99i 99j 99k 99l 99m 99n 99o 99p 99q 99r 99s 99t 99u 99v 99w 99x 99y 99z 100a 100b 100c 100d 100e 100f 100g 100h 100i 100j 100k 100l 100m 100n 100o 100p 100q 100r 100s 100t 100u 100v 100w 100x 100y 100z

### Butylsuperoxyd.

Das Superoxyd des Butyls war leicht durch Mischen von Bariumsuperoxydhydrat mit wasserfreier Buttersäure darzustellen. Versuche, diese Substanz durch Einwirkung des trocknen Bariumsuperoxyds auf die in Aether gelöste wasserfreie Säure zu erzeugen, blieben erfolglos.

Das Resultat dieser Reaction ist dargestellt durch die Gleichung:



Das Experiment kann vortheilhaft folgendermassen ausgeführt werden:

Die wasserfreie Säure wird in einen kleinen Mörtel gegeben und eine äquivalente Menge Bariumsuperoxydhydrat, von dem der zu grosse Ueberschuss an Wasser entfernt worden ist, nach und nach hinzugefügt, wobei das Ganze nach jedem Hinzufügen von Superoxyd wohl zu mischen ist. Ein Ueberschuss von Bariumsuperoxyd muss sorgfältig vermieden werden, da es das Butylsuperoxyd wieder zersetzt. Deswegen ist es zweckmässig, gegen das Ende der Operation den Inhalt der Reibschale von Zeit zu Zeit zu untersuchen, indem man einen Tropfen davon auf ein Uhrglas bringt, denselben mit Salzsäure ansäuert und mit einer verdünnten Lösung von zweifach chromsaurem Kali prüft. Das Auftreten einer schwach blauen Färbung zeigt an, dass hinreichend Superoxyd zugesetzt worden ist. Die Substanz wird mit einer kleinen Quantität Wasser gemischt und darauf wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher das Butylsuperoxyd auflöst. Diese Operation ist in einer Bürette schnell auszuführen, die mit einem Glashahn versehen ist. Die ätherische Lösung wird dann wiederholt gewaschen, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit einer schwachen Lösung von kohlenisaurem Natron, bis die Lösung eine stark alkalische Reaction zeigt, und darauf wieder mit Wasser, bis die alkalische Reaction verschwindet. Die Lösung wird filtrirt und bei niedriger Temperatur in einem Luftströme verdampfen gelassen. Ein öliges Rückstand hinterbleibt, der ein oder zweimal mit einer kleinen Menge Wasser zu

waschen ist, in dem er sich nur wenig löst. Das Wasser wird dann mit einer Pipette entfernt und für einige Zeit mit einigen Stückchen Chlorcalcium in Berührung gelassen. Die so bereitete Substanz ist reines Butylsuperoxyd. Dieses Superoxyd wurde in der gewöhnlichen Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd analysirt.

I. 0,3562 Grm. der Substanz gaben 0,721 Grm. Kohlensäure und 0,2668 Grm. Wasser.

II. 0,3144 Grm. der Substanz gaben 0,6355 Grm. Kohlensäure und 0,2344 Grm. Wasser.

Diese Analysen geben pro 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	55,21	55,11
Wasserstoff	8,29	8,28
Sauerstoff	36,50	36,61
	100,00.	100,00.

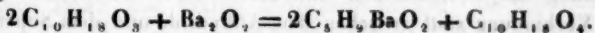
Die Theorie erfordert:

$C_4 = 96$	55,172
$H_{10} = 14$	8,046
$O_4 = 64$	36,782
174.	100,000.

Ein Tropfen Butylsuperoxyd auf einem Uhrglase erhitzt, zersetzt sich mit schwacher Explosion. In Wasser suspendirt, besitzt es die oxydirenden Eigenschaften des Acetylsuperoxyds.

#### Valerylsuperoxyd.

Das Valerylsuperoxyd wird bereitet durch Einwirkung der wasserfreien Valeriansäure auf Bariumsuperoxydhydrat indem das Resultat der Reaction durch die Gleichung ausgedrückt wird:



Die Methode der Bereitung ist in jeder Beziehung dieselbe wie die, durch welche das Butylsuperoxyd dargestellt wird.

Das Valerylsuperoxyd ist eine dicke ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Es zersetzt sich mit einer schwachen

Explosion, wenn es erhitzt wird und besitzt die oxydiren- den Eigenschaften der andern analogen Superoxyde.

Die mittels Chlorcalcium getrocknete Substanz ergab durch die Analyse die folgenden Zahlen:

I. 0,3055 Grm. der Substanz gaben 0,6615 Grm. Koh- lensäure und 0,2523 Grm. Wasser

II. 0,4005 Grm. der Substanz gaben 0,873 Grm. Koh- lensäure und 0,3310 Grm. Wasser.

Diese Zahlen ergeben als die Procent-Zusammensetzung der Substanz:

	I.	II.
Kohlenstoff	59,05	59,39
Wasserstoff	9,17	9,17
Sauerstoff	31,78	31,44
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Die Theorie erfordert:

$C_{10} = 120$	59,40
$H_{10} = 18$	8,91
$O_4 = 64$	31,69
<u>262.</u>	<u>100,00.</u>

#### Camphorylsuperoxyd.

Die Einwirkung der Anhydride zweibasischer Säuren auf alkalische Superoxyde bietet ein bemerkenswerthes Beispiel der gründlichen Verschiedenheiten dar, die diese Gruppe von den Anhydriden der einbasischen Säuren unterscheidet. Im letztern Falle haben wir gesehen, daß das einbasische Anhydrid sich mit dem alkalischen Superoxyde zersetzt, indem es das Superoxyd des Radicals und das Barytsalz der entsprechenden Säure bildet. Bei Anwen- dung des zweibasischen Anhydrides findet indessen eine Verbindung statt zwischen dem Anhydride und dem Super- oxyde, unter der Bildung eines neuen eigenthümlichen Kör- pers, den wir als das Barytsalz des Superoxyds eines zwei- basischen Radicals betrachten können. Die so gebildeten Verbindungen haben nur wenig Beständigkeit. Obgleich wir in mehren Fällen ihre Bildung nachweisen können, so



ist es mir doch nur in einem Beispiele, nämlich dem der Camphorsäure, geglückt, die Analyse des Körpers zu bestelligen.

Wenn Bariumsuperoxydhydrat allmählich zu wasserfreier Bernsteinsäure gegeben und vorsichtig mit einer kleinen Quantität Wasser vermischt wird, so wird die Mischung flüssig; aber lange vor der Hinzufügung der äquivalenten Menge Bariumsuperoxyd wird Sauerstoff entwickelt. Wenn die Flüssigkeit filtrirt wird, sobald die Gasentwicklung be-  
gint, so wird man finden, daß sie die folgenden Eigenschaften besitzt.

1. Die Lösung ist alkalisch. Man kann daher annehmen, daß sie wenig oder gar keinen bernsteinsäuren Baryt enthält, der in Wasser unlöslich ist.

2. Die angesäuerte Lösung giebt keine blaue Färbung mit zweifach chromsauren Kali und entfärbt nicht Uebermangansäure. Sie enthält deshalb kein Wasserstoffsuperoxyd. Wenn Bariumsuperoxyd mit Bernsteinsäurehydrat vermischt wird, so bekommt man eine Lösung, die Wasserstoffsuperoxyd mit den obigen charakteristischen Reactionen enthält.

3. Die Lösung bleicht Indigo, giebt einen Niederschlag von Mangansuperoxyd mit einer Lösung von essigsäurem Manganoxydul, oxydirt Ferrocyankalium und entwickelt Chlor, wenn sie mit Salzsäure gekocht wird.

4. Wenn die Lösung gekocht wird, so entwickelt sich Sauerstoffgas unter der Bildung eines Niederschlages von bernsteinsäurem Baryt.

Ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man Bariumsuperoxydhydrat mit Lactid, dem Anhydrid der Milchsäure, mischt. Das Superoxyd wird schnell aufgelöst und man erhält eine kräftig bleichende Lösung, die dieselben oxydirenden Eigenschaften besitzt, wie die, welche mit Bernsteinsäureanhydrid erhalten wurde. Diese Lösung ist jedoch außerordentlich unbeständig. Selbst wenn sie durch Eis gekühlt wird, befindet sie sich in einem fortwährenden Zustande der Zersetzung. Obgleich sie ohne Zweifel Lactyl-

superoxyd enthält, bin ich doch nicht fähig gewesen, die Analyse desselben zu bewerkstelligen.

Mit der wasserfreien Camphorsäure sind meine Versuche etwas erfolgreicher gewesen. Die in den folgenden Experimenten gebrauchte wasserfreie Camphorsäure war durch Oxydation des Camphors mittelst Salpetersäure bereitet. Es ist besser, die frühere Bereitungsweise der reinen Camphorsäure nicht zu versuchen, da dieselbe mit grosser Schwierigkeit verbunden ist, sondern, nachdem das Oxydationsproduct des Camphors ein- oder zweimal krystallisirt worden ist, die rohe Säure zu destilliren. Nach zwei Destillationen und zwei oder drei Krystallisationen des destillirten Products aus Alkohol wird die wasserfreie Camphorsäure ganz rein erhalten. Diese Substanz wurde mit den folgenden Resultaten analysirt:

	Berechnet.		Gefunden.
	120	65,92	
$C_{10}$	120	65,92	65,51
$H_{14}$	14	7,69	7,87
$O_3$	48	26,38	26,62
$C_{10}H_{14}O_3$	182.	100,00.	100,00.

Eine Portion (ungefähr 3 Grm.) der so bereiteten wasserfreien Camphorsäure wurde in einem Mörser mit eiskaltem Wasser zerrieben und die aequivalente Menge Bariumsuperoxydhydrat zu derselben allmählich hinzugefügt, indem Stücken Eis mit der Lösung gemischt wurden. Während des Experiments wurde keine Gasentwicklung bemerkt. Die Lösung war schwach alkalisch, ohne Zweifel durch eine Spur Baryt im Bariumsuperoxyd. Die angesäuerte Lösung hatte die folgenden Eigenschaften. Sie gab weder mit Chromsäure eine blaue Färbung, noch entfärbte sie Uebermangansäure. Sie bleichte Indigo, oxydirte Ferrocyankalium und zersetzte Iodwasserstoffsäure. Der Rückstand, von dem die Lösung abfiltrirt wurde, war gering und enthielt etwas Bariumsuperoxyd. Gekocht entwickelt die Lösung Sauerstoff. Zur Trockne verdampft, hinterläßt sie einen Rückstand, der in Wasser gelöst, mit essigsaurer Blei-

lösung einen Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so getrennte Säure wurde nach einmaligem Krystallisiren analysirt. Es war reine Camphorsäure.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>10</sub>	120	60,00	60,37
H <sub>16</sub>	16	8,00	8,13
O <sub>4</sub>	64	32,00	31,50
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200.	100,00.	100,00.

Eine so bereitete Lösung von Camphorylsuperoxyd wurde in folgender Weise analysirt.

1. Eine gemessene Quantität der Lösung wurde angesäuert und mittelst einer Normal-Iod-Lösung titirt.

2. Zu einer andern gemessenen Quantität derselben Substanz wurde eine Lösung von Kohlensäure in Wasser gegeben. Die Flüssigkeit wurde bis zum Kochpunkte erhitzt, filtrirt und durch Schwefelsäure gefällt.

Das Hinzufügen der Kohlensäure bewirkt die Entfernung einer kleinen Quantität Baryt, die sich immer in Folge der Zersetzung des Superoxydes vorfindet.

3. Eine andere gleichartig behandelte Portion der Lösung wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag gesammelt und gewogen. Der so erhaltene Niederschlag ist reines camphorsaures Bleioxyd, wie die folgende Bestimmung zeigt.

0,5901 Grm. des Niederschlages gaben, in einem Porcellantiegel geglüht, 0,3257 Grm. Bleioxyd. Mithin gaben 100 Theile 55,19 Theile Bleioxyd. 100 Theile des neutralen camphorsauren Bleioxyds, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Pb<sub>2</sub>, enthalten 55 Theile des Oxyds.

Experiment I. — 1. Ein Theil dieser Lösung erforderte zu seiner Titrirung in zwei übereinstimmenden Experimenten 12,98 Cubikcentim. einer Normal-Iodlösung, die in 1 Cubikcentim. 0,002531 Grm. Iod enthielt. Mithin enthalten 1000 Theile der Camphorylsuperoxydlösung 2,07 Grm. Sauerstoff.

2. Sechs Theile derselben Lösung, in der zuvor beschriebenen Weise behandelt, gaben 0,1949 Grm. schwefelsauren Baryt. Mithin enthalten 1000 Theile der Lösung 21,511 Grm. Baryt,  $\text{Ba}_2\text{O}$ .

3. Sechs Theile derselben Lösung, behandelt wie zuvor, gaben 0,3354 Grm. camphorsaures Bleioxyd. Mithin enthalten 1000 Theile der Lösung 25,12 Grm. wasserfreie Camphorsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

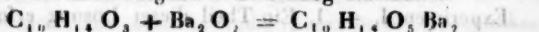
Experiment II. — 1. In einem ähnlichen Experimente, das mit einer andern Lösung gemacht war, war ein Theil, mit derselben Normal-Iodlösung titirt, 12,26 Cubikcentim. dieser Lösung aequivalent. In einem zweiten Experimente war ein Theil derselben Lösung 12,317 Cubikcentim. derselben Iodlösung aequivalent. Mithin enthielten, dem Mittel der zwei Experimente nach, 1000 Theile der Lösung 1,97 Grm. Sauerstoff.

2. Sechs Theile der Lösung gaben 0,1508 Grm. schwefelsauren Baryt. Zehn Theile der Lösung gaben 0,2927 Grm. schwefelsauren Baryt.

Nach der ersten Bestimmung enthielten 1000 Theile der Flüssigkeit 16,5 Grm. Baryt, nach der zweiten enthielten 1000 Theile 19,22 Grm. Baryt. Das Mittel aus diesen zwei Bestimmungen (in denen ohne Zweifel irgend ein Versehen vorgekommen ist) giebt 17,88 Grm. Baryt auf 1000 Theile der Flüssigkeit.

3. Sechs Theile der Lösung gaben 0,3354 Grm. camphorsaures Bleioxyd. Mithin enthielten 1000 Theile der Lösung 21,43 Grm. wasserfreie Camphorsäure.

Diese Zahlen stimmen mit der Hypothese überein, daß die Lösung die Substanz  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Ba}_2$  enthält; indem die Reaction nach folgender Gleichung stattfindet:



Denn nach der Annahme, daß die Menge der Camphorsäure richtig ist, wie sie durch Fällung mit essigsau-rem Bleioxyd in 1000 Theilen der Lösung bestimmt ist, würden die Experimente ergeben:

## Experiment I.

	Atomgewicht.	Berechnet.	Gefunden.
$C_{10}H_{14}O_3$	182	25,12	25,12
O	16	2,20	2,07
$Ba_2O$	153	21,12	21,51

## Experiment II.

$C_{10}H_{14}O$	182	21,43	21,43
O	16	1,88	1,96
$Ba_2O$	153	18,00	17,88 %).

Die Sauerstoffbestimmungen zeigen, daß selbst in diesem Falle eine allmähliche, obgleich nur schwache Zersetzung der Substanz während der Zeit der Bestimmungen stattfindet. Aber dieses Superoxyd ist bei weitem beständiger als die entsprechenden Succinyl- und Lactylsuperoxyde. Ich habe mehrere erfolglose Versuche gemacht, letztere Substanzen nach Methoden zu analysiren, die der obigen ähnlich sind, aber in Folge der außerordentlichen Unbeständigkeit der Lösungen habe ich mich genöthigt gesehen, den Versuch aufzugeben. In Bezug auf Lactylsuperoxyd z. B. erforderten drei aufeinander folgende Bestimmungen 60,8, 54,4 und 48,6 Cubikcentim. der Normal-Iodlösung, was eine dermaßen schnelle Veränderung zeigt, daß eine genaue Sauerstoffbestimmung unmöglich erscheint. Diese Substanzen stehen, wie es scheint, auf der wahren Gränze chemischer Möglichkeit und besitzen nur eine momentane, flüchtige Existenz.

Daß in der obigen Reaction der Sauerstoff von dem Bariumsuperoxyd auf die wasserfreie Camphorsäure übertragen ist, in andern Worten, daß die gebildete Verbindung als ein Barytsalz des Camphorylsuperoxyds und nicht als ein camphorsaures Salz des Bariumsuperoxyds zu betrachten ist, wird durch die Reactionen der Lösung gezeigt. Die Einwirkung von Säuren darauf bildet kein Wasserstoffsuperoxyd, und die Einwirkung von Alkalien erzeugt kein Bariumsuperoxyd wieder. Diese Reactionen

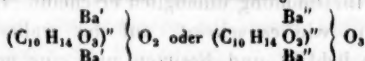
1) Mittel der zwei Bestimmungen 16,6 und 19,22.

müßten statthaben, wenn die Lösung das Salz eines Superoxyds <sup>1)</sup> enthielte.

Die Analogie des Schwefelkohlenstoffs mit den wasserfreien Säuren veranlaßte mich, dessen Einwirkung auf die alkalischen Superoxyde zu versuchen. Wenn Schwefelkohlenstoff, in Wasser suspendirt, mit Bariumsuperoxydhydrat gerieben wird, so löst sich das Superoxyd mit gelber Farbe auf. Nach dem Filtriren ist die Lösung anfänglich klar, aber beim Stehen, und zwar besonders schnell, wenn sie gekocht wird, bildet sich ein Niederschlag von kohlen-saurem Baryt. Die Lösung enthält Schwefelbarium. Wenn Schwefelwasserstoff durch Wasser geleitet wird, in dem Bariumsuperoxyd suspendirt ist, so erhält man eine klare gelbe Lösung, die, dem Aeußern nach, der vorhergehenden ähnlich ist.

Ich habe die Reaction nicht vollständig untersucht, aber die Experimente leiten zu dem Schlusse, daß wir in erster Instanz die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs und Bariumsuperoxyds gebildet haben, die darauf in kohlen-sauren Baryt und Zweifach-Schwefelbarium nach den folgenden Gleichungen zerfällt:

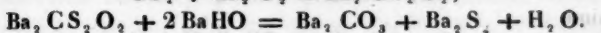
1) In Hinblick auf die Bezeichnungsweise kann diese Frage so gestellt werden, ob wir die Formel der Verbindung



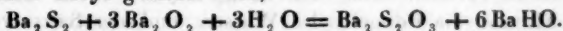
zu schreiben haben, oder nach dualistischer Methode als  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3, \text{Ba}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3, \text{Ba}_2\text{O}_2$ . Wenn wir die Formel des Sesquieisenoxyds

und seines Hydrats zu schreiben haben als  $\text{Fe}_2''' \text{O}_3$  und  $2 \text{H}_2''' \text{O}$  so müssen wir in Folgerichtigkeit die Formel des Natriumsuperoxyds und

seines Hydrats so schreiben: —  $\text{Na}'' \text{O}_2$  und  $2 \text{H}_2'' \text{O}$ . (*Chem. Soc. Q. J. vol. XIV, p. 270.*) Das Normal-Salz des Superoxyds würde der Körper seyn, der durch Substitution der äquivalenten Menge des Säureradicals für das Äquivalent Natrium aus dem Natriumsuperoxyd abgeleitet würde. Die Verbindung von einem Äquivalent des Camphorsäureanhydrids mit einem Äquivalent Bariumsuperoxyd würde ein intermediäres Oxyd sein zwischen dem Oxydul und dem Superoxyd, gerade so wie das magnetische Eisenoxyduloxyd und eine Derivate intermediär sind zwischen dem Oxydul und dem Sesquioxyd.

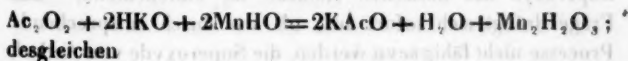
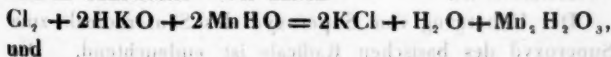


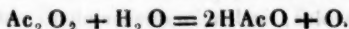
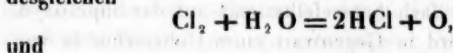
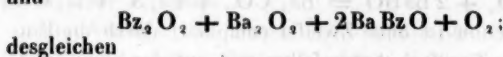
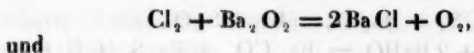
Die Reaction ist ohne Zweifel complicirt durch die Einwirkung des Zweifach-Schwefelbariums auf das Superoxyd. Diese Lösung wird in Gegenwart eines Ueberschusses von Superoxyd farblos, indem wahrscheinlich unterschweflig-saurer Baryt gebildet wird,



In Bezug auf die Einwirkung der Kohlensäure auf Barium-superoxyd konnte ich Nichts wahrnehmen, was auf die Bildung eines höheren Oxyds hindeutete.

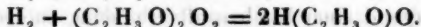
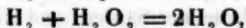
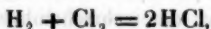
Die obige Untersuchung hat die Existenz einer neuen ausgedehnten Gruppe chemischer Substanzen ohne allen Zweifel dargethan, der Superoxyde der Radicale organischer Säuren, einer Gruppe, die wahrscheinlich ebenso zahlreich ist, wie die Anhydride der Säuren, und die durch sonderbare Eigenschaften charakterisirt ist, welche niemals zuvor in irgend einer Kohlenstoffverbindung entdeckt sind, und welche unseren Blick über das System der Analogien bedeutend erweitern, durch die die organischen und unorganischen Bereiche der Chemie mit einander verknüpft sind. Diese Körper sind, so zu sagen, die organischen Stellvertreter des Chlors. In der That, keine zusammengesetzte Substanz, mit Ausnahme des Wasserstoffsuperoxyds vielleicht, kann so wie jenes Element der chemischen Aehnlichkeit nach mit ihnen verglichen werden. Die Lösung dieser Superoxyde in Wasser kann kaum von einer Chlorklösung unterschieden werden; die Lösung bleicht Indigo, oxydirt Eisen- und Manganoxydul, zersetzt die alkalischen Superoxyde, wird durch die Einwirkung des Sonnenlichtes zersetzt und spaltet sich mit Wasser in das Hydrat der Säure und in Sauerstoff. Wir haben





Keine Parallele kann vollständiger seyn.

Als man die Formeln des Wassers und der Salzsäure HO und HCl, schrieb, wurde stillschweigend angenommen, daß das Atom Sauerstoff in Bezug auf das Molecül Wasser in demselben Verhältnisse stehe, wie das Atom Chlor in Bezug auf das Molecül Salzsäure. Diese Ansicht kann nicht länger aufrecht erhalten werden. Wasserstoffsuperoxyd, und nicht Sauerstoff, ist das Analogon des Chlors. Wir haben



Besonders bemerkenswerth ist bei den organischen Superoxyden, daß diese Analogie nicht nur eine Analogie der Formen der Zersetzung ist, sondern, daß dieselbe Aehnlichkeit der Eigenschaften, die zwischen Salzsäure und Essigsäure existirt, auch im Chlor und dem Acetylsuperoxyd wiedergefunden wird; und genau dieselben, aus der Aehnlichkeit chemischer Eigenschaften abgeleiteten Gründe, die uns veranlassen, Salzsäure und Essigsäure in dieselbe Classe von »Säuren« zu stellen, zwingen uns, Chlor und Acethylsuperoxyd zusammen zu gruppiren. Diese Körper sind die Analoga des Chlors in demselben Sinne, in dem die Stickstoffbase das Analogon des Kalis ist, und in einem engeren Sinne als dem, in welchem Aethyl das Analogon des Wasserstoffs ist.

Der Uebergang vom Superoxyd des Säureradicals zum Superoxyd des basischen Radicals ist einleuchtend. Die Frage drängt sich sofort auf, ob wir durch entsprechende Processe nicht fähig seyn werden, die Superoxyde von Aethyl,



Aethylen und den zusammengesetzten Ammoniaken darzustellen. Ich bin jetzt mit diesem Gegenstande beschäftigt und will nur bemerken, daß das Superoxyd der Glycolreihe ohne Zweifel gebildet zu seyn scheint. Bromäthylen zersetzt freilich nicht Bariumsuperoxydhydrat, aber das Diacetylglycol wirkt darauf sofort ein, und es wird eine Lösung von einem höchst stechenden Geruche gebildet, die kein Wasserstoffsuperoxyd enthält und den gewöhnlichen Charakter organischer Superoxyde besitzt. Mit den zusammengesetzten Ammoniaken habe ich nicht viel experimentirt. Eine Lösung von Tetramylammoniumoxydhydrat, im Vacuum mit einer Lösung von reinem Wasserstoffsuperoxyd verdampft, hinterließ einen Rückstand, welcher nicht die mindeste Spur eines Körpers zu enthalten schien, der einem alkalischen Superoxyde glich. Aber dieß macht es keineswegs unmöglich, daß dasselbe Experiment in andern Fällen erfolgreicher ausfällt, denn auch in der Beständigkeit der Superoxyde einander nahestehender Metalle findet man große Verschiedenheiten, so wird z. B. Kaliumsuperoxyd gänzlich zersetzt beim Eindampfen im luftleeren Raume, während Natriumsuperoxydhydrat auf diese Weise gut erhalten werden kann.

V. *Bestimmung des Krystallsystems und der optischen Constanten des weinsteinsäuren Kali-Natron; Einfluss der Temperatur auf die optischen Constanten desselben und Bestimmung des Brechungsquotienten des Rüböls und des destillirten Wassers bei verschiedenen Temperaturen;*

von A. Müttrich.

(Schluss von S. 238.)

VII.

Bestimmung des Winkels der wahren optischen Axen und des mittleren Brechungsquotienten des Arragonits für gelbes und rothes Licht für die Temperaturen von 15° — 65° C.

Nachdem durch die vorangeschickten Beobachtungen  $\frac{\beta}{v}$  für die einzelnen Beobachtungen gefunden ist, kam es noch darauf an, aus diesen Werthen den Zahlenwerth für  $\beta$  zu bestimmen. Dieses ist möglich, wenn man den Werth von  $v$  für die einzelnen Temperaturen ermitteln kann. Daher hat man mit andern Worten den Brechungsquotienten des Rüböls für verschiedene Temperaturen zu finden.

Diese Bestimmung ist durch die Arbeit von Rudberg möglich gemacht: »Ueber die Veränderung, welche die doppelte Strahlenbrechung durch Temperatur-Erhöhung erleidet«<sup>1)</sup>. Setzt man nämlich voraus, dass für irgend ein optisch zweiachsiges Medium der Winkel der optischen Axen und der mittlere Brechungsquotient für verschiedene Temperaturen bekannt ist, so kann man auf dieselbe Art wie beim Seignettesalz den relativen Brechungsquotienten zwischen diesem Medium und Rüböl bestimmen und da der erstere bekannt ist, den für Rüböl finden.

In der oben erwähnten Abhandlung von Rudberg sind die Werthe für den Winkel der optischen Axen und für

1) Pogg. Ann. Bd. 26, S. 291.

die Brechungsquotienten des Arragonits bei verschiedenen Temperaturen angegeben und daher braucht man nur bei einer Arragonit-Platte, deren Flächen zu den optischen Axen eine bekannte Lage haben, den Winkel der scheinbaren optischen Axen für verschiedene Temperaturen zu messen, um den relativen Brechungsquotienten zwischen Arragonit und Oel daraus finden zu können.

Ueber die optischen Constanten des Arragonits liegen mehrere Arbeiten vor: »Untersuchung über die Brechung des farbigen Lichtes im Arragonit und Topas« von F. Rudberg<sup>1)</sup>; »Berichtigung der von Rudberg berechneten Axenwinkel der zweiaxigen Krystalle« von E. Wilde<sup>2)</sup>; »Vergleichung der Werthe der Winkel der optischen Axen, die aus directen Messungen der scheinbaren optischen Axen folgen mit den aus den Brechungsquotienten berechneten für Arragonit« von Heufser<sup>3)</sup>; »Ueber die Winkel der optischen Axen des Arragonits für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien« von G. Kirchhoff<sup>4)</sup>. Obgleich in diesen Arbeiten der Winkel der optischen Axen und die Brechungsquotienten des Arragonits bestimmt sind, beobachtete ich diese Größen doch noch einmal, weil ich nicht mit Sicherheit angeben konnte, mit welchem Theile des Spectrums die von mir benutzten Farben roth und gelb zusammenfallen und das durch die Größe der optischen Constanten ermitteln wollte.

Den mittleren Brechungsquotienten bestimmte ich durch das Min. der Ablenkung bei einem Prisma, welches ich in der richtigen Lage geschliffen hatte und fand dabei:

Winkel des Prisma  $43^{\circ} 48\frac{1}{4}'$

Min. der Ablenkung für roth:  $33^{\circ} 45'$

„ „ „ „ für gelb:  $33^{\circ} 55'$ .

Die Temperatur war während dieser Beobachtungen =  $5^{\circ}$  C.

1) Pogg. Ann. Bd. 17.

2) Pogg. Ann. Bd. 80.

3) Pogg. Ann. Bd. 89.

4) Pogg. Ann. Bd. 108.

Hieraus ergibt sich

$$\beta \text{ roth} = 1,67938 \text{ und } \beta \text{ gelb} = 1,68196.$$

Um die Zuverlässigkeit dieser Werthe zu prüfen und mich gleichzeitig davon zu überzeugen, daß die Kante des Prismas richtig liegt, liefs ich das Licht in einer beliebigen Richtung durchgehen und beobachtete den Einfallswinkel und die Gröfse der Ablenkung, um auch aus diesen Beobachtungen den Werth von  $\beta$  zu berechnen. Liegt die Kante des Prismas richtig, so mufs man dann für  $\beta$  immer denselben Werth erhalten. In Fig. 16 Taf. III sey  $ALL, B$  der Weg eines Lichtstrahls und  $LD$  und  $L, D$ , seyen die Normalen auf den Flächen des Prismas.

Durch Beobachtung findet man  $\omega$ ,  $\varphi$  und  $\alpha$ . Setzt man dann für  $\beta$  den gefundenen Werth, so kann man aus  $\omega$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  den Winkel  $\varphi$  berechnen, der dann den beobachteten Werth erhalten mufs.

Sonst kann man auch aus den Winkeln  $\omega$ ,  $\varphi$  und  $\alpha$  direct den Werth von  $\beta$  finden, denn es ist

$$v = \varphi + \alpha - u$$

$$p + q = \alpha$$

$$\operatorname{tg}\left(\frac{p-q}{2}\right) = \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\sin u - \sin v}{\sin u + \sin v}$$

und sobald  $p$  und  $q$  gefunden ist, ergibt sich der Werth von  $\beta$  aus einer der Gleichungen:

$$\sin u = \beta \cdot \sin p \text{ oder}$$

$$\sin v = \beta \cdot \sin q.$$

Für rothes Licht fand ich

$$\omega = 19^{\circ} 25\frac{1}{4}';$$

$$\varphi = 43^{\circ} 4'$$

$$\omega = 17^{\circ} 8\frac{1}{4}';$$

$$\varphi = 44^{\circ} 29\frac{1}{4}'$$

$$\omega = 23^{\circ} 9\frac{1}{4}';$$

$$\varphi = 41^{\circ} 2\frac{1}{4}'.$$

Stellt man den Werth von  $\omega$  mit  $\alpha = 43^{\circ} 48\frac{1}{3}'$  und  $\beta = 1,67938$  zusammen und berechnet  $\varphi$ , so erhält man

$$\varphi = 43^{\circ} 6'$$

$$\varphi = 44^{\circ} 29\frac{1}{4}'$$

$$\varphi = 41^{\circ} 2\frac{1}{4}'.$$

Berechnet man aus den Werthen  $\omega$ ,  $\varphi$  und  $\alpha$  den Werth von  $\beta$ , so erhält man den Beobachtungen entsprechend

$$\beta = \frac{\sin p}{\sin u} = 1,67885 \text{ und } \beta = \frac{\sin q}{\sin v} = 1,67885$$

$$= 1,67989 \qquad = 1,67981$$

$$= 1,67962 \qquad = 1,67946.$$

also im Mittel  $\beta = 1,67946$ .

Um den Winkel der optischen Axen für mein gelbes und rothes Licht zu bestimmen, schliß ich eine Platte mit zwei möglichst parallelen Flächen, die senkrecht auf der Mittellinie der optischen Axe standen und beobachtete bei ihr die Winkel zwischen dem Loth und den scheinbaren optischen Axen, sowie der letztern gegen einander.

Dabei fand ich, wenn  $L$  das Loth und  $O_1$  und  $O_2$  die scheinbaren optischen Axen bezeichnen

1. Seitenfläche roth: Temp. = 5,1;  $LO_1 = 19^\circ 37'$ ;

$LO_2 = 11^\circ 15'$ ;  $O_1 O_2 = 30^\circ 53\frac{1}{2}'$ ;

1. Seitenfläche gelb: Temp. = 5,1;  $LO_1 = 19^\circ 42'$ ;

$LO_2 = 11^\circ 18'$ ;  $O_1 O_2 = 30^\circ 58'$ ;

2. Seitenfläche roth: Temp. = 5,0;  $LO_1 = 18^\circ 51'$ ;

$LO_2 = 12^\circ 4'$ ;  $O_1 O_2 = 30^\circ 51\frac{1}{2}'$ ;

2. Seitenfläche gelb: Temp. = 5,0;  $LO_1 = 18^\circ 55\frac{1}{2}'$ ;

$LO_2 = 12^\circ 6\frac{1}{2}'$ ;  $O_1 O_2 = 30^\circ 57'$ .

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich als Winkel der wahren optischen Axen

für roth: 1. Seitenfl. =  $18^\circ 12'$ ; 2. Seitenfl. =  $18^\circ 12\frac{1}{2}'$

für gelb: 1. Seitenfl. =  $18^\circ 14\frac{1}{2}'$ ; 2. Seitenfl. =  $18^\circ 14\frac{1}{2}'$ .

Benutzt man diese Resultate, um die Wellenlänge für mein rothes und gelbes Licht zu bestimmen, so findet man

$\lambda_{\text{roth}} = 0,0002784 \text{ par.}''$  und  $\lambda_{\text{gelb}} = 0,0002587 \text{ par.}''$

In der bereits oben erwähnten Arbeit von Rudberg <sup>1)</sup> findet sich eine Bestimmung der drei Brechungsquotienten des Arragonits für gewöhnliche und für höhere Temperatur und zwar für das Licht, das im Spectrum der Linie F entspricht.

Die dort angegebenen Resultate heißen

1) Pogg. Ann. Bd. 26.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXI.

Temp. = 12 bis 20°  $\alpha = 1,69510$  Temp. 76 bis 80°  $\alpha = 1,69421$

$\beta = 1,69058$   $\beta = 1,68976$

$\gamma = 1,53478$   $\gamma = 1,53416$

Berechnet man aus diesen Werthen den Winkel der optischen Axen  $\omega_1, \omega_2$ , indem man die Gleichung

$$\lg \frac{1}{2} \omega_1 \omega_2 = \sqrt{\frac{b^2 - a^2}{c^2 - b^2}}$$

zu Grunde legt, in welcher  $a = \frac{1}{\alpha}$ ,  $b = \frac{1}{\beta}$  und  $c = \frac{1}{\gamma}$  ist, so erhält man denselben

für gewöhnliche Temperatur = 18° 3' und

für erhöhte Temperatur = 17° 44'.

Demnach entspricht einer Temperatur-Erhöhung um 64° C. eine Abnahme des Winkels um 19'.

Ferner war der mittlere Brechungsquotient der Linie *F*

für gewöhnliche Temperatur = 1,69058 und

für erhöhte Temperatur = 1,68976

und daher entspricht einer Temperatur-Erhöhung von 64° eine Abnahme im mittleren Brechungsquotienten von 0,00082.

Bei dem geringen Einfluß, den die Temperatur-Erhöhung sowohl auf den Winkel der optischen Axen, als auch auf den mittleren Brechungsquotienten ausübt, darf man die Annahme machen, daß die Abnahme dieser Größen proportional dem Zuwachs der Temperatur seyn wird, und daß sie für die andern Theile des Spectrums dieselbe seyn wird, wie für die Linie *F*. Ueberträgt man den von Rudberg angegebenen Einfluß der Temperatur auf meine Messungen, so folgt aus denselben:

Temp.	rothes Licht		gelbes Licht	
	$\omega_1 \omega_2$	$\beta$	$\omega_1 \omega_2$	$\beta$
15	18° 11'	1,67926	18° 13'	1,68184
20	18 9 $\frac{1}{2}$	1,67920	18 11 $\frac{1}{2}$	1,68178
25	18 8	1,67913	18 10 $\frac{1}{2}$	1,68171
30	18 6 $\frac{1}{2}$	1,67907	18 8 $\frac{1}{2}$	1,68165
35	18 5	1,67900	18 7 $\frac{1}{2}$	1,68158
40	18 3 $\frac{1}{2}$	1,67894	18 5 $\frac{1}{2}$	1,68152
45	18 2	1,67888	18 4 $\frac{1}{2}$	1,68146
50	18 0 $\frac{1}{2}$	1,67881	18 2 $\frac{1}{2}$	1,68139
55	17 59	1,67875	18 1 $\frac{1}{2}$	1,68133
60	17 57 $\frac{1}{2}$	1,67868	17 59 $\frac{1}{2}$	1,68126
65	17 56	1,67862	17 58 $\frac{1}{2}$	1,68120

## VIII.

Bestimmung des mittleren relativen Brechungsquotienten zwischen Arragonit und Rüböl; Bestimmung des Brechungsquotienten des Rüböls und des mittleren Brechungsquotienten des weinsteinsäuren Kall-Natron für verschiedene Temperaturen und für rothes und gelbes Licht.

Nachdem ich auf diese Art mit Benutzung der Rudberg'schen Beobachtungen den Winkel der optischen Axen und den mittleren Brechungsquotienten des Arragonits für gelbes und rothes Licht für verschiedene Temperaturen bestimmt hatte, schritt ich zur Bestimmung des relativen Brechungsquotienten zwischen Arragonit und Oel, indem ich die Platte in Oel tauchte und dann den Winkel der scheinbaren Axen beobachtete.

Ändert sich der Winkel der wahren optischen Axen bei einer Temperatur-Erhöhung, so wird sich der der scheinbaren optischen Axen desto mehr ändern, je größer die Winkel sind, welche die wahren optischen Axen mit dem Lothe der Fläche bilden, zu welcher das Licht austritt. Um diese Winkel so groß als möglich zu machen, schliff ich eine Platte mit zwei Paaren paralleler Flächen, deren Lothe gegen die optischen Axen stärker geneigt waren, als wenn die Platte nur von zwei parallelen Flächen begränzt worden wäre und bestimmte bei ihr die Lage der Flächen gegen die optischen Axen. Dabei ist zu bemerken, daß der Winkel der wahren optischen Axen gegen

das Loth kleiner als  $36^\circ$  seyn muß, weil das ungefähr der Winkel der totalen Reflexion ist. Die Lage der optischen Axen war so, wie sie in Fig. 17 Taf. III dargestellt ist. Die genauere Bestimmung dieser Lage ist durch directe Messungen schwer zu ermitteln und daher benutzte ich zwei Säulenflächen des Arragonits, welche bei der Platte unverletzt geblieben waren, bestimmte die Lage der angeschliffenen Flächen gegen die Krystallflächen und berechnete dann die Lage der optischen Axen gegen die angeschliffenen Flächen. Diefs war möglich, weil die Lage der optischen Axen gegen die Säulenflächen bekannt ist.

Es seyen I, II, III und IV die vier angeschliffenen Flächen, 5 und 6 die beiden Säulenflächen. Wir denken uns wieder die Platte im Mittelpunkt einer Kugel und errichten auf den Flächen Perpendikel, welche die Kugeloberfläche in Punkten treffen, die man als die Ecken von sphärischen Dreiecken ansehen kann, mit deren Hülfe die Rechnung durchzuführen möglich ist.

Die wirkliche Beobachtung gab auf der Seite mit den Flächen I und II, s. Fig. 18 Taf. III:

$$(5,6) = 63^\circ 8\frac{1}{2}'; \quad (I,6) = 72^\circ 44\frac{1}{2}'; \quad (II,5) = 77^\circ 44'; \\ (I,5) = 106^\circ 53\frac{1}{2}'; \quad (II,6) = 99^\circ 58\frac{1}{2}'; \quad (I,II) = 55^\circ 40'.$$

Die hier benutzte Bezeichnung ist so zu verstehen, daß z. B. (5,6) den Winkel bedeutet, den die auf den Flächen 5 und 6 errichteten Lothe mit einander bilden.

Aus den beobachteten Winkeln ergibt sich;

Rothes Licht.

$$(I, \omega_1) = 24^\circ 59\frac{1}{2}'; \quad (II, \omega_2) = 12^\circ 33\frac{1}{2}'; \quad (II, \omega_1) = 30^\circ 42\frac{3}{4}'; \\ (I, \omega_2) = 43^\circ 10\frac{1}{2}'; \quad \alpha = 1^\circ 54\frac{3}{8}'; \quad \beta = 5^\circ 17\frac{1}{2}'; \\ (I, II) = 55^\circ 40'; \quad (\omega_1, \omega_2) = 18^\circ 12\frac{1}{2}'.$$

Die Bedeutung der hier gebrauchten Buchstaben ist aus Fig. 19 Taf. III ersichtlich.

Berechnet man aus diesen Werthen den Winkel der scheinbaren optischen Axen  $O, O_1$ , so erhält man

$$O, O_1 = 10^\circ 51'$$



und direct gemessen ergab die Beobachtung

$$O_1 O_2 = 10^\circ 44'.$$

Ebenso erhielt ich:

Gelbes Licht.

$$\begin{aligned} (I \omega_1) &= 24^\circ 58'; & (II \omega_2) &= 12^\circ 32\frac{1}{4}'; & (I \omega_2) &= 43^\circ 11\frac{1}{4}'; \\ (II \omega_1) &= 30^\circ 44'; & \alpha &= 1^\circ 54\frac{3}{4}'; & \beta &= 5^\circ 18'; \\ (I, II) &= 55^\circ 40'; & \omega_1 \omega_2 &= 18^\circ 15'. \end{aligned}$$

Auf der andern Seitenfläche mit den Flächen III und IV ergab die Beobachtung

$$\begin{aligned} (5, 6) &= 63^\circ 8\frac{1}{4}'; & (IV, 6) &= 81^\circ 18'; & (III, 5) &= 72^\circ 35\frac{1}{4}'; \\ (III, 6) &= 108^\circ 5'; & (IV, 5) &= 101^\circ 37'; & (III, IV) &= 108^\circ 5'. \end{aligned}$$

Aus diesen Werthen folgt:

Roths Licht.

$$\begin{aligned} (III \omega_1) &= 26^\circ 24\frac{1}{4}'; & (IV \omega_2) &= 10^\circ 37\frac{1}{4}'; & (IV \omega_1) &= 28^\circ 44'; \\ (III \omega_2) &= 44^\circ 36\frac{1}{4}'; & \alpha &= 2^\circ 33\frac{1}{8}'; & \beta &= 8^\circ 4\frac{1}{4}'; \\ (III, IV) &= 55^\circ 6'; & \omega_1 \omega_2 &= 18^\circ 12\frac{1}{4}'. \end{aligned}$$

Die Bedeutung der hier eingeführten Bezeichnung ist aus Fig. 20, Taf. III ersichtlich.

Gelbes Licht.

$$\begin{aligned} (III \omega_1) &= 26^\circ 22\frac{3}{4}'; & (IV \omega_2) &= 10^\circ 36'; & (IV \omega_1) &= 28^\circ 42\frac{3}{4}'; \\ (III \omega_2) &= 44^\circ 34\frac{3}{4}'; & \alpha &= 2^\circ 33\frac{1}{4}'; & \beta &= 8^\circ 5'; \\ (III, IV) &= 55^\circ 6'; & \omega_1 \omega_2 &= 18^\circ 15'. \end{aligned}$$

Diese Platte, bei welcher die Lage der optischen Axen gegen die Flächen bestimmt ist, tauchte ich in das oben beschriebene Gefäß mit Oel und beobachtete auf die dort angegebene Art den Winkel der scheinbaren optischen Axen.

Trägt man die Lothe der Flächen und die wahren und scheinbaren optischen Axen wieder vom Mittelpunkt einer Kugel auf, so erhält man durch sie auf der Oberfläche der Kugel die in Fig. 21 Taf. III dargestellte Zeichnung. Das sphärische Viereck  $I II \omega_1 \omega_2$  ist für jede Temperatur vollständig bekannt, außerdem ist  $o_1 o_2$  der Winkel der scheinbaren optischen Axen direct gemessen, und wenn man noch

$$(I \omega_1) + \omega_1 \omega_2 + (II \omega_2) = (I o_1) + o_1 o_2 + (II o_2)$$

setzt, was jedenfalls erlaubt ist, da sich die Bogen  $(I\omega_1)$  und  $(Io_1)$  und  $(II\omega_2)$  und  $(IIo_2)$  nur um kleine Größen von einander unterscheiden, so folgt auch der Werth für  $(Io_1) + (IIo_2)$ . Bezeichnet man den relativen Brechungsquotienten zwischen Arragonit und Rüböl mit  $p$ , so folgt ganz ähnlich wie früher

$$p^2 = \frac{\sin^2(I\omega_1 + II\omega_2)}{\sin^2(I\omega_1) + \sin^2(II\omega_2) + 2\sin(I\omega_1)\sin(II\omega_2)\cos(Io_1 + IIo_2)}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung enthält nur bekannte Größen, also ist der Werth für  $p$  bestimmbar.

Bei der Beobachtung des Winkels  $o_1o_2$  konnten die beiden Farben roth und gelb nicht von einander geschieden werden, weil für sie die optischen Axen nur schwach sichtbar waren und weil ich mich überzeugte, daß sich dieser Winkel für die verschiedenen Farben roth und gelb so wenig von einander unterscheidet, daß der Einfluß der Farben innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Daher stellte ich die Messung des Winkels  $o_1o_2$  mit weißem Licht an und erhielt dabei:

Seitenflächen I und II.				Seitenflächen III und IV.			
Temp.	$o_1o_2$	Temp.	$o_1o_2$	Temp.	$o_1o_2$	Temp.	$o_1o_2$
14,0	12° 39'	22,4	12° 31'	17,4	12° 36'	19,8	12° 36'
16,1	12 37	26,0	12 29	20,7	12 35	25,1	12 31
20,6	12 33	30,2	12 25	25,6	12 30	30,0	12 26
25,5	12 28	35,0	12 19	30,5	12 26	35,2	12 22
29,8	12 23	39,7	12 16	35,3	12 21	40,2	12 18
34,9	12 20	45,1	12 10	40,3	12 17	45,0	12 13
39,6	12 14	50,2	12 5	45,1	12 11	50,1	12 6
44,7	12 8	55,2	12 1	50,8	12 7	55,1	12 2
49,9	12 5	60,1	11 56	—	—	60,2	11 57
—	—	64,9	11 52	—	—	65,0	11 53

Aus diesen Beobachtungen berechnete ich die Werthe von  $p$  und legte dabei der Rechnung die Werthe zu Grunde, welche ich für  $(I\omega_1)$ ,  $(II\omega_2)$  usw. einmal für rothes Licht und das andere Mal für gelbes Licht gefunden hatte. Daher trat trotzdem daß  $o_1o_2$  für weißes Licht beobachtet

worden ist, für die Werthe von  $q$  eine Trennung ein in solche, die rothem und solche, die gelbem Licht entsprechen.

Das Resultat der Rechnung ist

**Ro th:**

Temp.	Erste Beobachtung.	Zweite Beobachtung.	Dritte Beobachtung.	Vierte Beobachtung.	Mittel.
Werthe für $p$ .					
15	1,13863	—	1,13960	—	1,13911
20	1,13982	1,13966	1,14000	1,13979	1,13982
25	1,14110	1,14069	1,14121	1,14080	1,14095
30	1,14271	1,14179	1,14190	1,14210	1,14212
35	1,14332	1,14371	1,14332	1,14300	1,14334
40	1,14505	1,14455	1,14429	1,14387	1,14449
45	1,14671	1,14600	1,14616	1,14562	1,14612
50	1,14732	1,14703	1,14705	1,14745	1,14721
55	—	1,14803	—	1,14905	1,14854
60	—	1,14953	—	1,15013	1,14983
65	—	1,15026	—	1,15138	1,15082

**Gelb.**

15	1,13987	—	1,14064	—	1,14025
20	1,14110	1,14084	1,14103	1,14082	1,14095
25	1,14216	1,14166	1,14229	1,14187	1,14199
30	1,14379	1,14287	1,14303	1,14324	1,14323
35	1,14434	1,14479	1,14490	1,14408	1,14453
40	1,14565	1,14568	1,14538	1,14495	1,14542
45	1,14776	1,14705	1,14724	1,14671	1,14719
50	1,14839	1,14810	1,14816	1,14855	1,14830
55	—	1,14913	—	1,14966	1,14939
60	—	1,15053	—	1,15076	1,15064
65	—	1,15140	—	1,15200	1,15170

Combinirt man den eben erhaltenen relativen Brechungsquotienten zwischen Arragonit und Oel mit dem oben aus den Beobachtungen von Rudberg abgeleiteten mittleren Brechungsquotienten des Arragonits, so erhält man den Brechungsquotienten des Rüböls  $v$  für verschiedene Temperaturen. Das Resultat für denselben ist:

Temp	Proth	v <sub>gelb</sub>
15	1,47421	1,47500
20	1,47323	1,47400
25	1,47170	1,47259
30	1,47014	1,47097
35	1,46848	1,46923
40	1,46700	1,46804 ... d
45	1,46487	1,46576
50	1,46340	1,46467
55	1,46167	1,46279
60	1,45993	1,46117
65	1,45860	1,45976

Da hier der Unterschied zweier auf einander folgender Brechungsquotienten ungefähr proportional dem Zuwachs der Temperatur ist, so bestimmte ich den Brechungsquotienten nach der Formel

$$v = a + bt,$$

berechnete die wahrscheinlichsten Werthe für  $a$  und  $b$  und fand dann:

$$v_{\text{roth}} = 1,47895 - 0,00030969 \cdot t$$

$$v_{\text{gelb}} = 1,48022 - 0,00031452 \cdot t.$$

Berechnet man  $v$  aus diesen Formeln, so erhält man:

Temp.	Proth	v <sub>gelb</sub>
15	1,47431	1,47550
20	1,47276	1,47393
25	1,47121	1,47236
30	1,46966	1,47079
35	1,46811	1,46922
40	1,46656	1,46764
45	1,46501	1,46607
50	1,46347	1,46450
55	1,46192	1,46293
60	1,46037	1,46135
65	1,45882	1,45978

Combinirt man die eben erhaltenen Resultate für  $v$  mit den früher für  $\frac{\beta}{v}$  erhaltenen, so folgt aus ihnen  $\beta$ , d. h. der mittlere Brechungsquotient des Seignettesalzes für verschiedene Temperaturen. Benutzt man dazu die aus den vier Gleichungen

$$\frac{\beta}{v_{\text{roth}}} = 1,01102 + 0,0005835 \cdot \frac{t}{5}$$

$$\frac{\beta}{v_{\text{gelb}}} = 1,00907 + 0,001010 \cdot \frac{t}{5}$$

$$v_{\text{roth}} = 1,47895 - 0,00030969 \cdot t$$

$$v_{\text{gelb}} = 1,48022 - 0,00031452 \cdot t$$

berechneten Werthe von  $\frac{\beta}{v}$  und  $v$ , so erhält man:

Temp.	$\beta_{\text{roth}}$	$\beta_{\text{gelb}}$
15	1,49314	1,49334
20	1,49241	1,49328
25	1,49169	1,49314
30	1,49100	1,49303
35	1,49028	1,49293
40	1,48957	1,49279
45	1,48886	1,49269
50	—	1,49255

Die Werthe von  $\beta$  sind im Anfange der Arbeit aus Beobachtungen für das Min. der Ablenkung hergeleitet und dabei hiefsen die Resultate:

$$\text{Temp.} = 23,7; \beta_{\text{roth}} = 1,49343$$

$$\beta_{\text{gelb}} = 1,49505.$$

Die Uebereinstimmung dieser Werthe mit denen aus den relativen Brechungsquotienten abgeleiteten ist keine sehr grofse und daher kann man bei der Tafel für  $\beta$ , wie es den verschiedenen Temperaturen entspricht, weniger auf den absoluten Werth schliessen, als auf die Gröfse des Einflusses, den die Temperatur auf den Werth von  $\beta$  ausübt.

## IX.

Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in den drei Hauptrichtungen des weinsteinsauren Kali-Natron für verschiedene Temperaturen und für gelbes und rothes Licht.

Um die Untersuchung der optischen Constanten des Seignettesalzes zu beenden, mufs noch der Einfluss der Temperatur auf die gröfste und kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit desselben bestimmt werden. Dazu stellte ich die

Messungen der dunkeln Ringe, die ich bereits in der Luft gemacht hatte, noch einmal an, als sich die Krystallplatte im Oel befand und gab diesem durch Erwärmung verschiedene Temperaturen. Weil jetzt das umgebende Medium nicht mehr Luft ist wie früher, sondern Oel, für welches die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes  $= v$  ist, so ändert sich die Gleichung für das Min. der Lichtintensität. Behält man alle oben eingeführten Bezeichnungen bei, so besteht der Unterschied, welcher in der allgemeinen Gleichung hervorgerufen wird, darin, dass jetzt für

$A^2 = \text{Min.}$ , nicht mehr

$$\frac{d(a^2 - c^2)}{2\lambda b^3} \cdot \frac{\sin u_1 \cdot \sin v_1}{\cos \varphi_1} = \pm n$$

ist, sondern statt dessen

$$\frac{d\left(\frac{a^2}{v^2} - \frac{c^2}{v^2}\right)}{2\lambda v \cdot \frac{b^3}{v^3}} \cdot \frac{\sin u_1 \cdot \sin v_1}{\cos \varphi_1} = \pm n$$

seyn muss, wo bei  $\lambda$  noch der Factor  $v$  hinzukommt, weil bis jetzt das umgebende Medium Luft war und für diese  $v = 1$  ist.

Da sich aber aus dieser Gleichung  $v$  forthebt, so gilt auch jetzt wieder die Gleichung

$$\frac{d(a^2 - c^2)}{2\lambda b^3} \cdot \frac{\sin u_1 \cdot \sin v_1}{\cos \varphi_1} = \pm n$$

und daraus folgt, dass das die Platte umgebende Medium auf die Lage der Ringe *keinen* Einfluss ausübt.

Die Beobachtung der Ringe stellte ich bei mehreren Platten an und erhielt dabei folgende Werthe:

Gelbes Licht.

Die Platte, welche ich zuerst benutzte, ist die oben als zweite Platte bezeichnete und die Seitenfläche, zu welcher das Licht austrat, ist die zweite Fläche.

Für diese war:

Temp.  $= 17^\circ \text{ C.}$ ;  $L\omega_1 = 35^\circ 31\frac{1}{4}'$ ;  $L\omega_2 = 35^\circ 39'$ .

Die Messung der Ringe ergab:

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
Temp. = 16,9	Temp. = 17,1	
10. äußerer Ring	33° 24'	118° 31½'
8. „ „	34 36	117 19½'
6. „ „	35 48½	116 7½'
4. „ „	37 7	114 50½'
2. „ „	38 26½	113 30½'
scheinbare optische Axe	39 52½	112 6½'
2. innerer Ring	41 23	110 37
4. „ „	42 58	109 2
6. „ „	44 38	107 22
8. „ „	46 25½	105 35
10. „ „	48 20½	103 41
12. „ „	50 27½	101 37
Temp. = 16,9	Temp. = 17,5 1)	

Aus jeder Beobachtung erhält man wieder eine Gleichung zur Bestimmung von  $K = \frac{d(a^2 - c^2)}{2\lambda \cdot \delta^3}$  und durch passende Combination der Werthe erhält man  $C = \frac{\delta(a^2 - c^2)}{2\lambda \delta^3}$ , wobei  $\delta$  die mittlere Dicke der Platte bedeutet. Die Resultate dieser Operationen sind, nachdem alle Beobachtungen auf die Temperatur 17 reducirt sind

Innere Ringe  $C = 69,03240$

Außere Ringe  $C = 69,30129$ .

Daher folgt

Temp. 17;  $\omega_1, \omega_2 = 71^\circ 10'$ ;  $C = 69,16684$ .

Die Bestimmung der Beobachtungsfehler geschieht ebenso wie früher bei den Beobachtungen in der Luft und ergibt dann:

Erstes Ringsystem:

Innere Ringe:  $\Delta\varphi = +1'; 0; 0; 0; -1'; +\frac{1}{2}'$ .

Außere Ringe:  $\Delta\varphi = +1\frac{1}{2}'; -2'; +1'; -1'; +1'$ .

In ähnlicher Weise mußte die entsprechende Beobachtung und die dazu gehörige Rechnung für andere Temperaturen angestellt werden, um die zusammengehörigen Werthe von  $T$ ,  $\omega_1, \omega_2$  und  $C$  zu bestimmen.

Die weitere Beobachtung ergab:

- 1) Alle hier angegebenen Winkel sind ebenso wie bei allen folgenden Beobachtungen die Mittel aus zwei Ablesungen.

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
	Temp. = 20,3	Temp. = 20,5
10. äußerer Ring	33° 84'	118° 42'
8. „ „	34 19	117 31
6. „ „	35 33½	116 18
4. „ „	36 49	115 2
2. „ „	38 11	113 42½
scheinbare optische Axe	39 37	112 15
2. innerer Ring	41 5½	110 45
4. „ „	42 40	109 11½
6. „ „	44 20	107 32½
8. „ „	46 9½	105 45
10. „ „	48 4½	103 49
12. „ „	50 10	101 45
	Temp. = 20,3	Temp. = 20,1

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperatur 20 und benutzt dann die Werthe

$$\omega_1, \omega_2 = 71^\circ 32' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 1,01311,$$

so ergibt sich

$$\text{Innere Ringe: } C = 69,03499$$

$$\text{Äußere Ringe: } C = 69,03121.$$

Daher ist

$$\text{Temp.} = 20; \omega_1, \omega_2 = 71^\circ 32'; C = 69,03310.$$

Die Beobachtungsfehler, welche diesen Werthen entsprechen, erhalten folgende Werthe:

**Innere Ringe**

$$1. \text{ Ringsystem: } \Delta\varphi = +1'; -1'; -1\frac{1}{2}'; +1\frac{1}{2}'; 0; +\frac{1}{2}';$$

$$2. \text{ Ringsystem: } \Delta\varphi = +1'; 0; 0'; +3'; 3\frac{1}{2}'; +4\frac{1}{2}';$$

**Äußere Ringe**

$$1. \text{ Ringsystem: } \Delta\varphi = +\frac{1}{2}'; +2'; -\frac{1}{2}'; 0; 0;$$

$$2. \text{ Ringsystem: } \Delta\varphi = +2\frac{1}{2}'; +1; 0; -1'; 0'.$$

Weiter ergab die Beobachtung:



	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
Temp. = 24,8	Temp. = 25,2	
10. äußerer Ring	33° 21'	119° 16'
8. " "	34 13	118 9½
6. " "	35 27	116 53
4. " "	36 44½	115 37
2. " "	38 7	114 18
scheinbare optische Axe	39 32½	112 52½
Temp. = 25,1	Temp. = 25,0	
scheinbare optische Axe	Temp. = 25,2	Temp. = 25,0
2. innerer Ring	39° 31'	112° 52'
4. " "	41 2½	111 21½
6. " "	42 35½	109 48
8. " "	44 14½	108 9
10. " "	46 2	106 21½
12. " "	47 56½	104 25½
	50 2	102 20½
	Temp. = 25,3	Temp. = 25,1

Diese Beobachtungen reducirte ich auf die Temperatur 25, benutzte die Werthe

$$\omega_1, \omega_2 = 72^\circ 10' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 1,01412$$

und erhielt dann

$$\text{Innere Ringe: } C = 68,53080$$

$$\text{Äußere Ringe: } C = 69,02119$$

Als Mittel dieser Werthe ergibt sich

$$\text{Temp.} = 25; \omega_1, \omega_2 = 72^\circ 10'; C = 68,77599$$

und daher sind die entsprechenden Beobachtungsfehler:

Innere Ringe

1. Ringsystem:  $\Delta\varphi = +1'; +\frac{1}{3}'; -\frac{1}{3}'; -1'; -\frac{1}{3}'; +1';$
2. Ringsystem:  $\Delta\varphi = +1'; -\frac{1}{3}'; -1'; -\frac{1}{3}'; 0; +\frac{1}{3}';$

Äußere Ringe

1. Ringsystem;  $\Delta\varphi = +1'; -1'; -\frac{1}{3}'; -\frac{1}{3}'; +\frac{1}{3}';$
2. Ringsystem:  $\Delta\varphi = -1\frac{1}{2}'; +\frac{1}{3}'; +\frac{1}{3}'; -2'; +1\frac{1}{2}';$

Ferner ergab die Beobachtung:

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
scheinbare optische Axe	Temp. = 35,0	Temp. = 35,2
10. äußerer Ring	39° 49'	114° 44'
8. " "	33 20½	121 9
	34 33	120 0
	Temp. = 35,0	Temp. = 35,0
scheinbare optische Axe	Temp. = 35,1	Temp. = 34,6
6. äußerer Ring	39° 49'	114° 42½'
4. " "	35 47	118 44½
	37 4½	117 28
	Temp. = 35,2	Temp. = 34,7
scheinbare optische Axe	Temp. = 35,2	Temp. = 34,7
2. äußerer Ring	39° 50½'	114° 43'
scheinbare optische Axe	38 22½	116 7½
	39 50	114 42½
	Temp. = 35,3	Temp. = 34,7
scheinbare optische Axe	Temp. = 35,1	Temp. = 35,1
2. innerer Ring	39° 50½'	114° 44½'
4. " "	41 16½	113 16
	42 50½	111 43½
	Temp. = 35,1	Temp. = 35,3
scheinbare optische Axe	Temp. = 35,0	Temp. = 35,3
6. innerer Ring	39° 51'	114° 46½'
8. " "	44 29½	110 5½
	46 14½	108 20
	Temp. = 34,9	Temp. = 35,3
scheinbare optische Axe	Temp. = 35,1	Temp. = 35,4
10. innerer Ring	39° 48'	114° 44½'
12. " "	48 7½	106 26½
	50 7½	104 23½
	Temp. = 35,2	Temp. = 35,3

Reducirt man diese Werthe auf die Temperatur 35 und benutzt die Werthe

$$\omega_1 \omega_2 = 73^\circ 29' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 1,01614,$$

so erhält man:

Innere Ringe:  $C = 68,4133$

Außere Ringe:  $C = 67,9935$ .

Daher folgt:

Temp. 35;  $\omega_1 \omega_2 = 73^\circ 29'$ ;  $C = 68,2034$ .

Diesen Werthen entsprechen die Beobachtungsfehler:

Innere Ringe

1. Ringsystem:  $\Delta\varphi = -2'; -1\frac{1}{2}'; -2'; -2\frac{1}{2}'; +2\frac{1}{2}'; +1\frac{1}{2}'$

2. Ringsystem:  $\Delta\varphi = +1'; +1\frac{1}{2}'; 0; 0; -1'; -\frac{1}{2}'$ .

Aeusere Ringe:

1. Ringsystem:  $\Delta\varphi = -3\frac{1}{2}'; +2'; +1\frac{1}{2}'; +\frac{1}{2}'; -1'$ .

2. Ringsystem:  $\Delta\varphi = +\frac{1}{2}'; +1'; +1'; -2'; +\frac{1}{2}'$ .

Endlich ergab die Beobachtung:

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
scheinbare optische Axe	Temp. = 44,8	Temp. = 45,3
10. äußerer Ring	38° 40'	115° 5½'
8. " "	32 12½	121 33
Temp. = 45,0	33 23	120 22
Temp. = 45,0	Temp. = 45,0	Temp. = 45,0
scheinbare optische Axe	Temp. = 44,8	Temp. = 45,0
6. äußerer Ring	38° 39'	115° 5½'
4. " "	34 37½	119 6
Temp. = 44,7	35 52½	117 49
Temp. = 44,7	Temp. = 44,7	Temp. = 44,7
scheinbare optische Axe	Temp. = 44,5	Temp. = 44,5
2. äußerer Ring	38° 40'	115° 4'
scheinbare optische Axe	37 16	116 26
Temp. = 44,4	38 40	115 3½
Temp. = 44,4	Temp. = 44,4	Temp. = 44,3
scheinbare optische Axe	Temp. = 44,6	Temp. = 44,1
2. innerer Ring	38° 41'	115° 2'
4. " "	40 8	113 36½
Temp. = 44,7	41 42½	112 3
Temp. = 44,7	Temp. = 44,7	Temp. = 44,2
scheinbare optische Axe	Temp. = 44,5	Temp. = 44,2
6. innerer Ring	38° 43'	115° 6½'
8. " "	43 21½	110 22½
Temp. = 44,8	45 6	108 39½
Temp. = 44,8	Temp. = 44,8	Temp. = 44,7
scheinbare optische Axe	Temp. = 45,2	Temp. = 45,0
10. innerer Ring	38° 40'	115° 7'
12. " "	46 56	106 50
Temp. = 45,3	48 58	104 51½
Temp. = 45,3	Temp. = 45,3	Temp. = 45,3

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperatur 45 und benutzt dann die Werthe

$$\omega_1 \omega_2 = 74^\circ 51' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 1,01816,$$

so erhält man

$$\text{Innere Ringe: } C = 67,19708$$

$$\text{Aeußere Ringe: } C = 67,77092$$

und daher ist:

$$\text{Temp.} = 45; \omega_1 \omega_2 = 74^\circ 51' \text{ und } C = 67,48400.$$

Berechnet man aus diesen Werthen die beobachteten Winkel, so erhält man für die entsprechenden Beobachtungsfehler

Innere Ringe:

$$1. \text{ Ringsystem: } \Delta \varphi = -\frac{1}{2}'; +\frac{1}{2}'; 0; -1'; +\frac{1}{2}'; 0.$$

$$2. \text{ Ringsystem: } \Delta \varphi = -5'; -4'; +\frac{1}{2}'; -\frac{1}{2}'; 0; +3'.$$

Aeußere Ringe:

$$1. \text{ Ringsystem: } \Delta \varphi = -2'; +2\frac{1}{2}'; -1\frac{1}{2}'; +\frac{1}{2}'; -\frac{1}{2}';$$

$$2. \text{ Ringsystem } \Delta \varphi = +\frac{1}{2}'; 0'; +1'; -\frac{1}{2}'; 0'.$$

Durch die bis jetzt angegebenen Beobachtungen ist es gelungen, die Werthe zu ermitteln, welche  $C = \frac{\delta(a^2 - c^2)}{2\lambda b^3}$  für die verschiedenen Temperaturen annimmt. Stellt man dieselben mit den entsprechenden Werthen für den Winkel der wahren optischen Axen  $\omega_1 \omega_2$  zusammen, so erhält man folgende Tabelle:

Temp.	C	$\omega_1 \omega_2$
17	69,16684	$71^\circ 10\frac{1}{2}'$
20	69,03310	71 32
25	68,77599	72 10
35	68,20340	73 29
45	67,48400	74 51

In den gegebenen Werthen von C ist

$$\delta = 3,41 \text{ par.}'' \text{ und } \lambda = 0,0002605 \text{ par.}''.$$

Ferner ist  $b = \frac{1}{\beta}$ , wo für  $\beta$  die oben gefundenen Werthe zu setzen sind, wie sie den einzelnen Temperaturen entsprechen.

Aus den Werthen von  $C$  lassen sich die von  $a^2 - c^2$  für die einzelnen Temperaturen berechnen und sind diese gefunden, so giebt die Gleichung

$$\sin \frac{\omega_1 \omega_2}{2} = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}}$$

die entsprechenden von  $a^2 - b^2$ . Die Resultate dieser Rechnung sind:

Temp.	$a^2 - b^2$	$a^2 - c^2$
17	0,001075	0,003174
20	0,001082	0,003168
25	0,001095	0,003157
35	0,001121	0,003132
45	0,001145	0,003101

Dieselbe Beobachtung für die Ringe stellte ich auch an der Platte an, welche zwei Paare paralleler Flächen hatte und welche ich bereits früher zur Bestimmung des Winkels der optischen Axen benutzt hatte.

Nach den früheren Beobachtungen war:

$$\text{Temp.} = 20; \omega_3 \omega_4 = 71^\circ 26'; L_3 L_4 = 64^\circ 47'.$$

$$L_3 \omega_3 = 4^\circ 26\frac{1}{4}'; L_4 \omega_4 = 2^\circ 12\frac{3}{4}'.$$

Wenn das Licht durch die Flächen III und IV austritt und man das durch die Fläche IV sichtbare Ringsystem das erste und das durch die Fläche III sichtbare Ringsystem das zweite nennt, so ergab die Beobachtung:

	Erstes Ring-System.	Zweites Ring-System.
Temp. = 16,2	Temp. = 16,6	
10. äußerer Ring	122° 21'	27° 0'
6. " "	125 0½	24 25½
2. " "	127 44	21 45½
scheinbare optische Axe	129 8	20 23
4. innerer Ring	132 1½	17 35½
8. " "	135 2	14 40½
12. " "	138 12	11 35
Temp. = 16,1	Temp. = 16,7	

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
10. äußerer Ring	Temp. = 24,9 120° 59½'	Temp. = 24,9 26° 46½'
6. " "	123 39½	24 11½
2. " "	126 24	21 32
scheinbare optische Axe	127 49 Temp. = 24,7	20 8½ Temp. = 24,9
scheinbare optische Axe	Temp. = 25,2 127° 46½'	Temp. = 25,0 20° 10'
4. innerer Ring	130 41½	17 18½
8. " "	133 42	14 22½
12. " "	136 52½	11 18
	Temp. = 25,2	Temp. = 25,0
10. äußerer Ring	Temp. = 35,0 120° 36'	Temp. = 35,0 27° 45'
6. " "	123 16	25 10
2. " "	126 1	22 19
scheinbare optische Axe	127 26 Temp. = 35,0	21 6½ Temp. = 35,3
scheinbare optische Axe	Temp. = 34,9 127° 27'	Temp. = 35,1 21° 7'
4. innerer Ring	130 20	18 20
8. " "	133 20	15 24
12. " "	136 29½	12 20½
	Temp. = 34,8	Temp. = 34,9
10. äußerer Ring	Temp. = 44,9 124° 49½'	Temp. = 44,9 33° 27½'
6. " "	127 29½	30 50
2. " "	130 15½	28 9½
scheinbare optische Axe	131 38 Temp. = 45,3	26 46½ Temp. = 44,5
scheinbare optische Axe	Temp. = 44,8 131° 39½'	Temp. = 45,1 26° 51'
4. innerer Ring	134 33	24 0
8. " "	137 33	21 0
12. " "	140 44½	17 55
	Temp. = 45,7	Temp. = 44,8

Reducirt man diese Beobachtungen resp. auf die Temperaturen 10, 25, 35 und 45 und benutzt die schon oben für diese Temperatur erhaltenen Werthe des Winkels der wahren optischen Axen und des relativen Brechungsquo-

tienten zwischen Seignettesalz und Oel, so erhält man für

$K = \frac{d(a^2 - c^2)}{2\lambda \cdot b^3}$  folgende Tabelle:

Temp.	Werthe für K.			
	Innere Ringe.		Aeusere Ringe.	
	Erstes Ring-system.	Zweites Ring-system.	Erstes Ring-system.	Zweites Ring-system.
16	86,6418	89,2271	86,9629	88,3246
25	85,5009	88,1545	85,9817	87,8647
35	85,5387	88,5684	85,3812	86,9656
45	83,6130	86,0189	85,0078	87,0648

Diese Werthe von  $K$  können noch nicht mit einander verglichen oder combinirt werden, weil dem ersten und zweiten Ringsystem eine verschiedene Dicke der Platte entspricht und diese dazu zuerst eliminirt werden mufs.

Dem ersten Ringsystem entspricht die mittlere Dicke  $d = 4,31$  par." und dem zweiten die mittlere Dicke  $d = 4,44$  par.". Substituirt man diese Werthe in  $K$  und setzt

$$\frac{a^2 - c^2}{2\lambda b^3} = k,$$

so erhält man für  $k$  folgende Tabelle:

Temp.	Werthe von k.		Mittel für k.
	Innere Ringe.	Aeusere Ringe.	
16	20,0974	20,0348	20,0661
25	19,8294	19,8549	19,8422
35	19,8970	19,6985	19,7977
45	19,3868	19,6661	19,5264

Berechnet man aus  $k$  den Werth von  $a^2 - c^2$  und benutzt dann wieder die Gleichung

$$\sin \frac{1}{2} \omega_1 \omega_2 = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}},$$

so erhält man auch  $a^2 - b^2$ , da  $\omega_1 \omega_2$  für die verschiedenen Temperaturen bekannt ist. Die Resultate dieser Rechnung sind:

Temp.	$a^2 - b^2$	$a^2 - c^2$
16	0,001060	0,003139
25	0,001077	0,003105
35	0,001109	0,003100
45	0,001130	0,003059

Nachdem ich  $a^2 - b^2$  und  $a^2 - c^2$  für zwei verschiedene Platten für die einzelnen Temperaturen bestimmt hatte, benutzte ich die oben gefundenen Werthe von  $\beta = \frac{1}{b}$ , um  $a$  und  $c$  für die einzelnen Temperaturen zu berechnen. Aus jeder Reihe von Resultaten erhält man dann für  $a$  und  $c$  Werthe, die für gleiche Temperaturen in der fünften Decimalstelle um 1 bis 2 Einheiten von einander differiren. Die Mittel dieser Werthe sind:

Temp.	$a$	$b$	$c$
15	0,67044	0,66964	0,66808
25	0,67054	0,66973	0,66820
35	0,67065	0,66982	0,66833
45	0,67078	0,66993	0,66848

Temp.	$\alpha = \frac{1}{a}$	$\beta = \frac{1}{b}$	$\gamma = \frac{1}{c}$
15	1,49155	1,49333	1,49683
25	1,49134	1,49314	1,49659
35	1,49108	1,49293	1,49628
45	1,49079	1,49269	1,49595

Dieselbe Beobachtung stellte ich auch mit rothem Licht an und benutzte dabei die Seignettesalzplatte, welche oben als zweite Platte bezeichnet worden ist. Als das Licht zur zweiten Fläche austrat, erhielt ich:

$L\omega_1 = 36^\circ 11'$ ;  $L\omega_2 = 36^\circ 18'$ ;  $T = 16$ .  
Die Messung der Ringe ergab die Werthe:



	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
Temp. = 16,2	Temp. = 16,2	Temp. = 16,2
scheinbare optische Axe	39° 15'	112° 48'
4. innerer Ring	42 22	109 30
6. " "	44 8½	107 39
8. " "	46 5½	105 43½
10. " "	48 12	103 37
12. " "	50 28½	101 22
14. " "	53 1½	98 51½
Temp. = 16,3	Temp. = 16,3	Temp. = 16,4

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperatur 16° und benutzt die Werthe

$$\omega_1 \omega_2 = 72^\circ 29\frac{1}{2}' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 1,01289,$$

so ergibt sich:

1. Ringsystem:  $C = 64,7609$

2. Ringsystem:  $C = 63,4238.$

Die diesen Werthen entsprechenden Fehler sind:

1. Ringsystem:  $\Delta\varphi = -6\frac{1}{2}'; -6\frac{1}{2}'; -3\frac{1}{2}'; 0; +3'; +7'$

2. Ringsystem:  $\Delta\varphi = 0'; +3'; +2'; +2'; -1'; -4'.$

Demnach ist:

$$\text{Temp.} = 16; \omega_1 \omega_2 = 72^\circ 29\frac{1}{2}'; C = 64,0854.$$

Die weitere Beobachtung ergab;

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
Temp. = 20,0	Temp. = 20,0	Temp. = 20,3
scheinbare optische Axe	39° 2'	113° 16'
4. innerer Ring	42 11½	109 51½
6. " "	43 59	108 3½
8. " "	45 55½	106 7
10. " "	48 1½	104 1½
12. " "	50 17½	101 45½
14. " "	52 54	99 15
Temp. = 20,0	Temp. = 20,0	Temp. = 20,3

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperatur 20° und benutzt die Werthe

$$\omega_1 \omega_2 = 73^\circ 2' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 1,01335,$$

so ergibt sich:

1. Ringsystem:  $C = 63,8644$

2. Ringsystem:  $C = 62,6786$ .

Berechnet man aus diesen Werthen die Beobachtungsfehler, so erhält man

1. Ringsystem:  $\Delta\varphi = -6'; -6'; -5'; -3'; +9'; +4'$

2. Ringsystem:  $\Delta\varphi = +3'; +1'; -1'; -4'; -9'; -6'$ .

Daher folgt:

Temp. = 20;  $\omega_1\omega_2 = 73^\circ 2'$ ;  $C = 63,2643$ .

Weiter ergab die Beobachtung:

	Erstes Ringsystem.	Zweites Ringsystem.
	Temp. = 25,4	Temp. = 25,2
scheinbare optische Axe	38° 53½'	113° 41½'
4. innerer Ring	42 7½	110 28
6. " "	43 52½	108 40
8. " "	45 50½	106 43½
10. " "	47 55½	104 36½
12. " "	50 12	102 22½
14. " "	52 45	99 54
	Temp. = 25,3	Temp. = 25,2

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperatur 25° und benutzt die Werthe

$\omega_1\omega_2 = 73^\circ 42\frac{1}{2}'$  und  $\frac{\beta}{v} = 1,01394$ ,

so ergibt sich

1. Ringsystem:  $C = 63,4100$

2. Ringsystem:  $C = 63,1857$ .

Berechnet man aus diesen Resultaten die Beobachtungsfehler, so werden dieselben für das

1. Ringsystem:  $\Delta\varphi = -2'; -3\frac{1}{2}'; -1\frac{1}{2}'; 0'; +\frac{1}{2}'; +4'$   
und für das

2. Ringsystem:  $\Delta\varphi = -2\frac{1}{2}'; -1\frac{1}{2}'; -\frac{1}{2}'; +2'; +1\frac{1}{2}'; +\frac{1}{2}'$ .

Also ist:

Temp. = 25°;  $\omega_1\omega_2 = 73^\circ 42\frac{1}{2}'$ ;  $C = 63,2933$ .

Ferner ergab die Beobachtung:

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
Temp. = 34,8	Temp. = 35,5	
scheinbare optische Axe	39° 12'	115° 33'
4. innerer Ring	42 15	112 17
6. " "	44 3½	110 31
Temp. = 34,7	Temp. = 35,6	
Temp. = 34,7	Temp. = 35,1	
scheinbare optische Axe	39° 11½'	115° 28'
8. innerer Ring	45 59	108 35½
10. " "	48 2	106 32½
Temp. = 34,8	Temp. = 35,2	
Temp. = 35,1	Temp. = 35,1	
scheinbare optische Axe	39° 9'	115° 26½'
12. innerer Ring	50 14	104 18
14. " "	52 38	101 49½
Temp. = 35,2	Temp. = 35,1	

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperatur 35° und benutzt die Werthe:

$$\omega_1 \omega_2 = 75^\circ 3\frac{1}{2}' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 2,01510,$$

so erhält man

$$1. \text{ Ringsystem: } C = 63,5914$$

$$2. \text{ Ringsystem: } C = 61,7514.$$

Die Beobachtungsfehler, die diesen Werthen entsprechen, sind

$$1. \text{ Ringsystem: } \Delta\varphi = -8\frac{1}{2}'; -5'; -2'; +1'; +4'; +4''$$

$$2. \text{ Ringsystem: } \Delta\varphi = 0'; +1'; -1\frac{1}{2}'; -1'; 0; +1\frac{1}{2}''.$$

demnach ist:

$$\text{Temp.} = 35^\circ; \omega_1 \omega_2 = 75^\circ 3\frac{1}{2}'; C = 63,1686.$$

Endlich ergab die Beobachtung:

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
Temp. = 44,6	Temp. = 44,9	
scheinbare optische Axe	125° 37½'	23° 23½'
4. innerer Ring	128 39	20 10
6. " "	130 24½	18 25
Temp. = 44,6	Temp. = 45,0	

	Erstes Ring- system.	Zweites Ring- system.
Temp. = 44,7	Temp. = 44,7	Temp. = 45,0
scheinbare optische Axe	125° 35 1'	23° 20 1'
8. innerer Ring	132 21 1'	16 30 1'
10. " " "	134 24 "	14 28 "
Temp. = 44,9	Temp. = 44,9	Temp. = 44,9
Temp. = 45,1	Temp. = 45,1	Temp. = 44,6
scheinbare optische Axe	125° 34'	23° 19'
12. innerer Ring	136 37 1'	12 16 "
14. " " "	139 0 1'	9 52 "
Temp. = 45,2	Temp. = 45,2	Temp. = 44,4

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperatur 45° und berücksichtigt wieder die Werthe:

$$\omega_1 \omega_2 = 76^\circ 24' \text{ und } \frac{\beta}{v} = 1,01627,$$

so folgt für das

1. Ringsystem  $C = 62,7971$

und für das

2. Ringsystem:  $C = 62,4400$ .

Die diesen Werthen entsprechenden Beobachtungsfehler sind

1. Ringsystem:  $\Delta q = -9''; +6''; -1''; -1''; +4''; +5'';$

2. Ringsystem:  $\Delta q = -2''; -2''; -1''; +1''; +1''; +1'';$

und daher folgt:

$$\text{Temp.} = 45^\circ; \omega_1 \omega_2 = 76^\circ 24'; C = 62,6186.$$

Auf die Art sind für rothes Licht ganz ebenso wie früher für gelbes Licht die zusammengehörigen Werthe für  $T$ ,  $C$ ,  $\omega_1 \omega_2$  und  $\beta$  gefunden. Dieselben sind in folgender Tafel zusammengestellt:

$T$	$C$	$\omega_1 \omega_2$	$\beta$
16	64,0854	72° 29 1'	1,49299
20	63,2643	73 2 "	1,49241
25	63,2933	73 42 "	1,49169
31	63,1686	75 3 1'	1,49028
45	62,6186	76 24 "	1,48886

Hier ist wieder

$$C = \frac{\delta(a^2 - c^2)}{2\lambda \cdot b^3}; \beta = \frac{1}{b}$$

$$\delta = 3,41 \text{ par.}''; \lambda = 0,0002784 \text{ par.}''.$$

Aus diesen Werthen ergibt sich  $a^2 - c^2$  für verschiedene Temperaturen und substituirt man die für  $a^2 - c^2$  erhaltenen Zahlenwerthe in die Gleichung

$$\sin \frac{\omega_1 \omega_2}{2} = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}},$$

so erhält man auch die Werthe von  $a^2 - b^2$  für verschiedene Temperaturen. Die auf diese Art erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temp.	$a^2 - b^2$	$a^2 - c^2$
16	0,001099	0,003144
20	0,001100	0,003108
25	0,001120	0,003114
35	0,001156	0,003116
45	0,001185	0,003098

Benutzt man nun noch die schon gefundenen Werthe von  $\beta = \frac{1}{a}$ , so erhält man für  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\alpha = \frac{1}{a}$ ,  $\beta = \frac{1}{b}$ ,  $\gamma = \frac{1}{c}$  die im Folgenden zusammengestellten Zahlenwerthe:

Temp.	$a$	$b$	$c$
16	0,67061	0,66979	0,66827
20	0,67087	0,67006	0,66854
25	0,67121	0,67038	0,66890
35	0,67187	0,67101	0,66954
45	0,67254	0,67166	0,67024

... f. Theorie des ...

Temp.	$\alpha = \frac{1}{a}$	$\beta = \frac{1}{b}$	$\gamma = \frac{1}{c}$
16	1,49117	1,49299	1,49641
20	1,49059	1,49241	1,49579
25	1,48985	1,49169	1,49500
35	1,48841	1,49028	1,49355
45	1,48690	1,48886	1,49200

## X.

Bestimmung des Brechungsquotienten des destillirten Wassers für die Temperaturen von 15° bis 65°.

Bei den Bestimmungen der Constanten des Seignettesalzes war es nothwendig, den Brechungsquotienten des Rüböls für verschiedene Temperaturen zu bestimmen. Diese Bestimmung wurde möglich gemacht durch die Beobachtung des Winkels der optischen Axen bei einer Arragonitplatte, die von Oel umgeben war. Die dabei angewandte Methode läßt sich allgemein auf jede Flüssigkeit anwenden und daher stellte ich mir noch schliesslich die Aufgabe den Brechungsquotienten von destillirtem Wasser für verschiedene Temperaturen zu ermitteln. Für diese Grösse liegen schon mehrere Bestimmungen vor.

Fraunhofer giebt zwei Reihen für den Brechungsquotienten des destillirten Wassers von der Temperatur 18,75° C. an und bestimmt denselben durch die Beobachtung des Min. der Ablenkung bei einem Prisma für die einzelnen dunkeln Linien des Spectrums<sup>1)</sup>.

Baden Powell<sup>2)</sup> giebt dieselben Grössen für die Temperatur 15,8° C. an und reducirt diese auf die Temperatur 18,75° C. um sie mit denen von Fraunhofer vergleichen zu können.

Jamin<sup>3)</sup> studirte die Veränderung, welche der Brechungsquotient des Wassers bei einer Temperatur-Erhöhung erleidet, um daraus zu bestimmen, ob für das Wasser beim Max. der Dichtigkeit auch ein Max. des Brechungsquotienten stattfindet oder nicht. Er findet bei abnehmender Temperatur auch ein fortschreitendes Abnehmen des Brechungsquotienten bis zur Temperatur 0 und leitet daraus einen Beweis für die Unrichtigkeit der Emanations-Theorie des Lichtes ab. Die Beobachtungen von Jamin erstrecken sich auf die Temperatur von 0 bis 30° und entsprechen der empirischen Formel

$$K = K_0 - 0,000012573t - 0,000001929t^2.$$

1) Denkschriften der Academie zu München 1814 und 1815 Bd. V.

2) Pogg. Ann. Bd 69. S. 110.

3) Comp. rend. 1856, p. 1192 und Pogg. Ann. Bd. 100.

Dr. Wilibald Schmidt bestimmt in einer Abhandlung: »Experimental-Untersuchungen über die Ausdehnung durch die Temperatur, das spezifische Gewicht, den Brechungsexponenten, den galvanischen Leitungswiderstand und das galvanische Polarisationsvermögen der Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen<sup>1)</sup> den Brechungsquotienten für destillirtes Wasser durch die Beobachtung des Min. der Ablenkung bei einem mit Wasser gefüllten Prisma und findet dabei für das Licht einer Kochsalzflamme:

Temp. = 23,09    17,73    9,0    3,5    0,9

Brechungs-

quotient = 1,33417; 1,33511; 1,33564; 1,33564; 1,33553.

Die von mir durchgeführten Beobachtungen wurden mit der bereits früher benutzten Arragonitplatte auf dieselbe Weise wie beim Rüböl angestellt und mit Beibehaltung der dort eingeführten Bezeichnung erhielt ich für weisses Licht:

1) als das Licht zu den Flächen III und IV austrat:

T	Vinkel der scheinb. opt. Axen.
13,05	7° 47½'
25,06	7 41
35,16	7 35½
44,8	7 27½
55,0	7 20
64,5	7 12½

2) als das Licht zu den Flächen I und II austrat:

Erste Beobachtung.		Zweite Beobachtung.	
T	Vinkel der scheinb. opt. Axen.	T	Vinkel der scheinb. opt. Axen.
12,08	7° 44½'	17,24	7° 44'
25,12	7 38	45,02	7 25½
34,92	7 31½	64,70	7 8½
44,91	7 24		
55,11	7 16½		
64,23	7 12		

1) Jahresbericht über das Gymnasium zu Plauen 1859. (Pogg. Ann. Bd. CVII, S. 244 und 539.)

Reducirt man diese Beobachtungen auf die Temperaturen 15, 20 usw. und nennt wieder  $p$  den relativen Brechungsquotienten zwischen Arragonit und destillirtem Wasser, so erhält man in Folge dieser Beobachtungen für die Werthe von  $p$  folgende Tabelle, in welcher ebenso wie beim Rüböl eine Trennung für rothes und gelbes Licht eintritt, weil in der Formel

$$p^2 = \frac{\sin^2(I\omega_1 + II\omega_2)}{\sin^2(I\omega_1) + \sin^2(II\omega_2) + 2\sin(I\omega_1)\sin(II\omega_2)\cos(I\omega_1 + II\omega_2)}$$

die Winkel  $I\omega_1$  und  $II\omega_2$  für rothes und gelbes Licht verschiedene Werthe haben.

T	Werthe von $p$ .					
	roth.			gelb.		
	1. Beobachtung.	2. Beobachtung.	3. Beobachtung.	1. Beobachtung.	2. Beobachtung.	3. Beobachtung.
15	1,25796	1,25822	1,25772	1,25905	1,25979	1,25874
25	1,25874	1,25909		1,25977	1,26026	
35	1,25935	1,26011		1,26037	1,26130	
45	1,26109	1,26156	1,26097	1,26200	1,26274	1,26215
55	1,26294	1,26294		1,26340	1,26412	
65	1,26453	1,26326	1,26453	1,26500	1,26441	1,26571

Aus diesen Werthen ergibt sich als Mittel:

T	$p_{\text{roth}}$	$p_{\text{gelb}}$
15	1,25832	1,25919
25	1,25868	1,25997
35	1,25978	1,26089
45	1,26121	1,26230
55	1,26288	1,26382
65	1,26411	1,26504

Stellt man die Werthe mit den oben gefundenen Brechungsquotienten des Arragonits zusammen, so erhält man für den Brechungsquotienten des destillirten Wassers, der mit  $v$  bezeichnet werden soll, die in folgender Tafel zusammengestellten Werthe:



T	roth	gelb
15	1,33456	1,33567
25	1,33376	1,33472
35	1,33273	1,33367
45	1,33111	1,33209
55	1,32933	1,33036
65	1,32791	1,32900

Berechnet man diese Resultate nach der von Jamin aufgestellten Interpolationsformel

$$K_t = K_0 - at - bt^2,$$

so erhält man für gelbes Licht

$$v = 1,33696 - 0,00006909t - 0,0000008513t^2.$$

Stellt man die beobachteten Werthe des Brechungsquotienten des Wassers durch diese Formel dar, so erhält man:

T	Brechungsquotient des Wassers		Fehler in 100000
	berechnet.	beobachtet.	
15	1,33574	1,33567	+ 7
25	1,33471	1,33472	- 1
35	1,33351	1,33367	- 6
45	1,33213	1,33209	+ 4
55	1,33058	1,33036	+ 22
65	1,32887	1,32900	- 13

Um eine Vergleichung der von mir gefundenen Werthe mit denen von Fraunhofer, Baden-Powell und Schmidt anstellen zu können, reducirte ich die Werthe auf dieselbe Temperatur und auf das Licht der Kochsalzflamme. Dazu nahm ich in Folge meiner Beobachtungen beim Arragonit an, daß das Licht der Kochsalzflamme im Spectrum zwischen den Linien D und E liegt und dieses Intervall in dem Verhältniß von 19:213 theilt. Berechnet man dann den Brechungsquotienten des destillirten Wassers, so erhält man denselben für die Temperatur 18,75° C. und für das Licht der Kochsalzflamme

nach Fraunhofer	= 1,333804
nach Baden Powell	= 1,3338
nach Schmidt	= 1,33493
nach meinen Beobachtungen	= 1,33531.

## Darstellung der erhaltenen Resultate durch Curven.

Um über den Gang der ermittelten Resultate einen Ueberblick zu erhalten, zeichnete ich dieselben als Curven auf Tafel IV und erhielt dabei:

- 1) Winkel der optischen Axen des Seignettesalzes für gelbes Licht und für die Temperatur  $15^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$  C. §. VI. a. S. Fig. 2.
- 2) Dasselbe für rothes Licht §. VI. b. S. Fig. 3, Taf. IV.
- 3) Winkel der optischen Axen für Arragonit für die Temperaturen  $15^{\circ}$  bis  $65^{\circ}$  C. §. VII. a. S. Fig. 4.
  - $\alpha$ ) für gelbes Licht
  - $\beta$ ) für rothes Licht.
- 4) Mittlerer Brechungsquotient des Arragonits für die Temperaturen  $15^{\circ}$  bis  $65^{\circ}$  C. §. VII. c. S. Fig. 5,
  - $\alpha$ ) für gelbes Licht
  - $\beta$ ) für rothes Licht
- 5) Brechungsquotient des Rüböls für die Temperaturen  $15^{\circ}$  bis  $65^{\circ}$  C. für rothes und gelbes Licht §. VIII. d. S. Fig. 6.
- 6) Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in den drei Hauptrichtungen des weinsteinsauren Kalinatron S. Fig. 7,
  - $\alpha$ ) für gelbes Licht §. IX. e
  - $\beta$ ) für rothes Licht §. IX. f.
- 7) Brechungsquotient des destillirten Wassers für die Temperaturen  $15^{\circ}$  bis  $65^{\circ}$  C. für rothes und gelbes Licht §. X. g S. Fig. 8.

Königsberg i. Pr., December 1863.

VI. Ueber die Coërcitivkraft verschiedener Stahl-  
sorten; von Prof. Dr. A. v. Waltenhofen  
Innsbruck.

Umgearbeiteter Auszug einer Abhandlung »über das elektromagnetische  
Verhalten des Stahles.«

Die Gesetzmäßigkeiten, welche ich an dem Verhalten elektromagnetisirter Stahlstäbe beobachtet habe, geben ein Mittel an die Hand, die Coërcitivkraft verschiedener Stahlsorten numerisch zu vergleichen, insofern es gestattet seyn mag, die Magnetisirbarkeit derselben nach dem Betrage des temporären magnetischen Momentes zu beurtheilen, welches die Gewichtseinheit von jeder Stahlsorte unter der Einwirkung gleicher magnetisirender Kräfte aufsert.

Eine kurze Darlegung dieser Beziehungen und der Versuche, aus welchen sie hervorgehen, ist der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

In einer ausführlicheren Abhandlung habe ich die Erfolge besprochen, mit welcher man das temporäre Moment eines eisernen Elektromagnets als eine Function der magnetisirenden Stromintensität darzustellen versucht hat. Dagegen habe ich nachgewiesen, daß die bisherigen Erfahrungen über das elektromagnetische Verhalten des Stahles bei Untersuchungen gewonnen worden sind, welche weder darauf berechnet, noch dazu geeignet waren, für den Zusammenhang zwischen Stahlmagnetismus und Stromstärke auch nur in speciellen Fällen und innerhalb enger Grenzen eine Formel aufzufinden. Ferner habe ich hervorgehoben, daß Ergebnisse dieser Art, wenngleich für praktische Anwendungen weniger belangreich, doch immerhin von theoretischem Interesse wären, namentlich im Hinblick auf die weitere Ausbildung der Hypothese drehbarer Molecularmagnete. Damit habe ich zugleich die Gesichtspunkte dargelegt, aus welchen ich die Untersuchung unternahm, ob nicht auch das elektromagnetische Verhalten

des Stabes Gesetzmäßigkeiten erkennen lasse, welche durch einen mathematischen Ausdruck dargestellt werden könnten.

Es war leicht vorauszusehen, daß die Intensitätscurve für die bei wachsender Stromstärke auftretenden temporären Momente eines elektromagnetisirten Stabes beim Stahl nicht so einfach sich gestalten werden wie beim Eisen, und daß erste Versuche in einer noch so wenig erforschten Richtung wohl kaum zu einem Gesetze führen würden, dessen mathematischer Ausdruck, etwa wie die Müllersche Formel für den Elektromagnetismus des Eisens, den Versuchsergebnissen in der ganzen Ausdehnung jener Curve mit befriedigender Annäherung sich anpassen ließe.

Ich habe mich daher lieber auf die Absicht eingeschränkt, und den Plan der Arbeit darnach eingerichtet, eine empirische Formel zu suchen, welche die Magnetisirung des Stabes ungefähr soweit darstellen würde, wie das Proportionalitätsgesetz von Lenz und Jacobi jene des Eisens, nämlich nur für geringere Sättigungsgrade. Ich habe es deshalb vorgezogen, die Beobachtungen innerhalb engerer Grenzen in größerer Anzahl anzustellen, und mehr auf ein genaues Zutreffen, als auf weite Ausdehnung der empirischen Formeln Werth gelegt.

Eben so naheliegend war die Vorsicht, die Magnetisirung der untersuchten Stahlstäbe unter möglichst einfachen Umständen einzuleiten und zu beobachten, um diesen Vorgang, welcher beim Stahl, wegen seiner gleichzeitigen permanenten Magnetisirung, an sich schon nicht so einfach ist, wie beim Eisen, nicht noch mehr zu verwickeln. Ich habe deshalb nur solche Stahlstäbe angewendet, welche noch nie magnetisirt worden waren und dieselben in der Art magnetisirt, daß die Stromstärke fortwährend in gleichem Sinne und ohne Unterbrechung des Schließungskreises gesteigert wurde, während der Stab von Anfang bis zu Ende der Versuchsreihe unberührt in der Magnetisirungsspirale ruhte.

Ich will nun sofort auf die Beschreibung des Apparates eingehen, welchen ich für meine Versuche construirt habe, und das dabei beobachtete Verfahren auseinandersetzen.

setzen. In der Zeichnung Fig. 9 Taf. IV ist der wesentlichste Theil der ganzen Anordnung dargestellt.

In der Mitte des beiderseits rahmenförmig ausgeschnittenen und mit Stellschrauben versehenen Brettes *AF* ist eine sehr sorgfältig gearbeitete Bussole *B* aufgestellt, mit einer 9 Centimeter langen Balkennadel. Westlich davon befindet sich die Magnetisirungsspirale *M*; diese ist 91 Millimeter lang, ihr innerer Durchmesser beträgt 30 Millimeter, der äußere 73 Millimeter; sie besteht aus 6 Lagen 3 Millimeter dicken, doppelt überspannenen Kupferdrahtes von je 24, also im Ganzen 144 Windungen. Sie ruht in einem passend ausgeschnittenen und im Schlitz *EF* verschiebbaren Schlitten. In gleicher Entfernung östlich von der Bussole befindet sich, ebenso in einem Schlitten ruhend, eine zweite Spirale *C*, welche die *Compensationsspirale* heißen mag, und durchaus genau ebenso beschaffen ist wie die beschriebene Magnetisirungsspirale. Zur Einstellung der Schlitten, welche dazu mit Marken versehen sind, dient eine auf das rahmenförmige Brett aufgetragene Theilung. Der Spielraum zwischen der Breite der Schlitten und der Ausschnitte *AD* und *EF* ist in der Zeichnung zu groß dargestellt, derselbe ist in der That nicht größer, als erforderlich ist um die Schlitten sanft, jedoch ohne laterale Bewegung, verschieben zu können.

Bei *G* befindet sich ein aus Quecksilbernäpfen und dicken Drahtbügeln hergestelltes Gyrotrop; durch dasselbe kann die Compensationsspirale nach Belieben entgegengesetzt oder übereinstimmend mit der Magnetisirungsspirale combinirt, oder auch ganz aus der Stromleitung ausgeschlossen werden.

Die Anordnung der punkirt gezeichneten Stromleitungsdrähte ist in der Zeichnung nur schematisch angedeutet und am Apparate so ausgeführt, daß sie auch bei Anwendung der stärksten Ströme keine Spur einer störenden Wirkung auf die Bussole äußert, die Spiralen mögen eingeschaltet oder ausgeschaltet seyn. Auch gestattet die Biegsamkeit der (in einen Strang vereinigten) Zuleitungsdrähte jeder



in entgegengesetztem Sinne auf die Bussole *B* und compensiren sich bei gehöriger Einstellung vollständig. Diese Einstellung hat natürlich den Zweck, die Wirkung der in die Magnetisirungsspirale eingelegten Stahlstäbe von der eigenen Wirkung dieser Spirale zu trennen. Die beiden Spiralen *M* und *C* sind (aus Gründen, die ich später erwähnen werde) sorgfältig identisch angefertigt worden; sie compensirten sich daher sehr nahe genau bei gleichen Entfernungen von der Bussole *B*; übrigens ist die zur präzisen Compensation erforderliche Einstellung vor und nach jeder Versuchsreihe darnach erprobt und rectificirt worden, daß die Bussolennadel, wenn die Spiralen leer waren, bei Anwendung der stärksten verfügbaren Stromstärke und wiederholten Schließungen der Kette, nicht die geringste Bewegung wahrnehmen liefs. Die Schlitten konnten in der gehörigen Einstellung gebremst und gegen zufällige Verschiebungen geschützt werden.

Die untersuchten Stahlstäbe waren sämmtlich genau gleich lang (103 Millimeter), und durch eine einfache Vorkehrung beim Einschieben war man versichert, daß sie aus der Spirale beiderseits genau gleich weit (6 Millimeter) hervorragten. Dabei habe ich nicht ohne Absicht ungefähr das Verhältniß zwischen den Längen von Stab und Spirale beibehalten, welches Müller bei einigen Versuchen mit Eisenstäben angewendet hatte. Die magnetisirenden Kräfte, bei welchen die temporären Momente der eingeschobenen Stahlstäbe untersucht wurden, waren so bemessen, daß sie sich wie die natürlichen Zahlen 1, 2, 3 . . . 15 zu einander verhielten, und die Einheit dieser magnetisirenden Kräfte war so gewählt, daß die betreffende Stromstärke der Magnetisirungsspirale ein Moment von Einer Million absoluter magnetischer Einheiten ertheilten. Aus den Abmessungen der Spiralwindungen liefs sich, nach den bekannten Gesetzen der magnetischen Wirkung eines Stromleiters, die zur Erzeugung dieses Momentes erforderliche Stromstärke nach der absoluten (Weber'schen) Strom-einheit, und mit Rücksicht auf das von Weber ermittelte



elektrochemische Aequivalent des Wassers, auch nach der chemischen (Jacobi'schen) Stromeinheit berechnen. Es ergab sich auf diesem Wege, daß eine Stromintensität von 3,0678 absoluten und somit von 3,2142 chemischen Einheiten erforderlich ist, um der Magnetisirungsspirale ein Moment von einer Million absoluter magnetischer Einheiten zu ertheilen. *Dieses Moment habe ich bei den folgenden Angaben ein für allemal als Einheit der magnetischen Kräfte, und die entsprechende Stromintensität als Einheit der Stromstärken angenommen und durchaus beibehalten.*

Hätte man ein genaues Zutreffen des Tangentengesetzes an der Tangentenbussole voraussetzen dürfen, so wäre es möglich gewesen, aus dem durch elektrolytische Versuche ermittelten Reductionsfactor dieses Instrumentes sofort auch die jedesmalige Ablenkung zu berechnen, welche ein Strom an der Tangentenbussole hervorbringen muß, um der Magnetisirungsspirale ein beliebiges Moment zu ertheilen. Um jedoch von dieser, in großer Ausdehnung unzulässigen, Voraussetzung unabhängig zu seyn, habe ich es vorgezogen, die besagten correspondirenden Werthe durch ein directes Graduirungsverfahren zu ermitteln. Zu diesem Ende wurde zunächst die Compensationsspirale ausgeschaltet, um die Magnetisirungsspirale allein auf die Bussole *B* wirken zu lassen, und zwar aus verschiedenen genau gemessenen Entfernungen.

Aus diesen Entfernungen und den an der besagten Bussole hervorgebrachten Ablenkungen ergab sich, mit Zugrundelegung der zuvor ermittelten erdmagnetischen Horizontalintensität, nach den bekannten magnetometrischen Lehrsätzen, das Moment der Spirale für die angewendete Stromintensität mit der gewünschten Annäherung. Die gleichzeitige Beobachtung der Tangentenbussole ergab den dasselbst entsprechenden Ablenkungswinkel.

Dieses Verfahren wurde (wie ich in einer ausführlichen Abhandlung näher erörtert habe) in zahlreichen Versuchen bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt und daraus die den Momenten 1, 3 ... 15 der Spirale entspre-



chenden, Ablenkungen an der Tangentenbussole ermittelt. Ferner wurden noch für eine bestimmte Entfernung der Spirale (nämlich für jene, welche bei der Untersuchung der Stabstäbchen unverändert beibehalten werden sollte), die den Momenten 1, 2, 3 usw. entsprechenden Ablenkungen an der Bussole *B* ermittelt, sowie die, den Ablenkungen von 1, 2, 3 usw. Graden entsprechenden Momente. Die letzteren correspondirenden Werthe, durch Interpolation nach Bedürfniss vervollständigt und in Tafeln zusammengestellt, dienten bei den späteren Versuchen (wo sich die Spiralen compensirten und daher nur die eingelegten Stäbe auf die Bussole wirken konnten) dazu, daß die Stabmomente, welche die an der Bussole *B* abgelesenen Ablenkungen hervorbrachten, fast eben so schnell und einfach aufgeschlagen werden konnten, wie z. B. zusammengehörige Zahlen und Logarithmen. Die dabei zu Grunde gelegte und späterhin ein für allemal beibehaltene Distanz zwischen der Mitte der Spirale und der Drehungsaxe der Bussolennadel betrug 380 Millimeter; sie konnte nicht füglich größer gewählt werden, um die Ablenkungen bei sehr harten und dünnen Stabstäben nicht zu klein zu machen.

Die beiden Tangentenbussolen unter sich sind schon früher verglichen gewesen.

Nachdem das zu untersuchende Stäbchen in die Spirale eingelegt war, wurde die Kette geschlossen, jedoch mit einer Stromstärke, die kleiner als 1 war und sodann auf diesen Betrag gesteigert wurde. Nachdem die correspondirende Ablenkung an der Bussole *B* abgelesen und notirt war, wurde die Stromstärke ohne Unterbrechung des Schließungskreises nach und nach auf die folgenden Werthe 2, 3 . . . 10 und dann noch auf 15 erhöht, und die correspondirenden Ablenkungen bei *B* beobachtet, jedesmal mit der Vorsicht, daß die betreffenden Einstellungen an der Tangentenbussole nicht durch zu rasche Verminderung des Widerstandes überschritten wurden. Nach Beendigung der Versuchsreihe wurde die Kette geöffnet, schließlic noch das im

Stäbe zurückgebliebene magnetische Residuum beobachtet, und der Stab sofort aus der Spirale entfernt.

Die Länge der Stäbe war, wie schon bemerkt, bei allen 103 Millimeter. Die Gewichte  $g$  werden in Grammen angegeben werden. Die Durchmesser  $d$  sind nicht genau gemessen worden, weil sie bei den später entwickelten Formeln nicht in Rechnung kommen, und weil die Stäbe zwar sehr nahe, aber doch nicht so exact cylindrisch gearbeitet waren, daß eine mikrometrische Bestimmung ihrer Dicken angemessen gewesen wäre. Die eingeklammerten Werthe von  $d$  sind daher nur ganz beiläufig und lediglich in der Absicht beigefügt worden, daß man beim ersten Blick auf jede Versuchsreihe ein vollständiges Bild aller Größenverhältnisse erhalte.

*In den Formeln ist das Moment der Magnetisirungsspirale durchaus mit  $x$  und das Moment des eingelegten Stabes durchaus mit  $y$  bezeichnet.*

Das bei der Stromstärke 1 beobachtete Moment ist durchaus, das bei der Stromstärke 2 beobachtete manchmal weggelassen, weil sie bei einigen Stäben so klein ausfielen, daß sie nur annähernd geschätzt, aber nicht sicher gemessen werden konnten. Auch sind nicht alle Versuchsreihen durch die ganze Scalen der Stromstärken von 1, 2... 10 und 15 ausgeführt worden, sondern häufig mit Auslassung einiger Stufen, wenn es eben für den beabsichtigten Zweck genügend schien.

Ich habe schon in der Einleitung erwähnt, daß ich meine Versuche in der Regel auf geringere Sättigungsgrade beschränkte. Um mich nun über dieselben in präziser Ausdrucksweise verständigen zu können, habe ich eine bestimmte Terminologie dafür in Anwendung gebracht.

Ich werde nämlich in dieser Abhandlung unter dem »Sättigungspunkte« oder der »hypothetischen Sättigung« eines Stahlstabes jenes magnetische Moment verstehen, welches einem gleich langen und gleich schweren Eisenstabe in derselben Magnetisirungsspirale nach dem Müller'schen Gesetze als magnetisches Maximum entsprechen würde.

Um diese Gränze in jedem Falle angeben zu können, war es nöthig die Constanten der Müller'schen Formel für meine Magnetisirungsspirale zu ermitteln, was denn auch durch eine entsprechende Anzahl von Versuchen mit 103 Millimeter langen Eisenstäben bewerkstelligt worden ist. Es ergab sich hieraus, daß einem Eisenstabe von dieser Länge und von 1 Gramm Gewicht in der besagten Spirale ein magnetisches Maximum vom Moment 1,6786 entsprechen würde. Das Product dieser GröÙe mit dem Stabgewichte  $g$  werde ich künftighin immer mit  $m$  bezeichnen und als Ausdruck der »Sättigung« des Stabes gebrauchen; dagegen werde ich den Quotienten des Stabmomentes  $y$  durch  $m$  stets mit  $q$  bezeichnen und diese GröÙe  $\frac{y}{m} = q$  als Ausdruck des thatsächlich erreichten »Sättigungsgrades« benutzen. Es versteht sich nach dem Gesagten von selbst, daß ich mit dieser Terminologie keine Hypothese über die Gränze der temporären Magnetisirbarkeit des Stabes ausgesprochen haben will, sondern nur die Einführung einer, zur Vergleichung der Magnetisirungsgrade dienende RechnungsgröÙe einzuführen beabsichtigte, um wortreiche Umschreibungen zu vermeiden.

Die numerischen Ergebnisse meiner Versuche werden übersichtlicher erscheinen, wenn ich derselben in Kürze die Gesetze vorausschicke, welche ich daraus abgeleitet habe.

»Bei cylindrischen Stahlstäben, welche zum ersten Male und in der beschriebenen Weise magnetisirt worden, und deren Durchmesser den zwanzigsten Theil der Länge nicht überschreiten, gelten bis zu einem Viertel der temporären Sättigung folgende Gesetze:

**Erstens.** Die temporären Momente sind den Potenzen  $\frac{1}{4}$  der magnetisirenden Stromstärken proportional.

Es gilt demnach die empirische Formel  $y = kx^{\frac{1}{4}}$ , wobei  $k$  für jeden Stab einen bestimmten constanten Werth hat.

**Zweitens.** Bei gleichen Stromstärken sind die temporären Momente verschiedener Stäbe den Potenzen  $\frac{1}{4}$  der

Stabgewichte proportional. Es gilt demnach die Relation  $k = Cg^{\frac{3}{4}}$ , welche in Verbindung mit der obigen zur allgemeineren empirischen Formel führt:  $y = Cg^{\frac{3}{4}}x^{\frac{2}{3}}$ , wobei  $C$  eine für die Stahlsorte charakteristische Constante ist.

Der Quotient  $\frac{y}{x^{\frac{2}{3}}} = k$  ist den folgenden Versuchareihen beigelegt. Der Werth von  $C$  wird später für die einzelnen Stahlsorten <sup>1)</sup> daraus abgeleitet werden.

Ich werde nun zunächst die Proportionalität von  $y$  mit  $x^{\frac{2}{3}}$  nachweisen.

Stab No. 1.

Wolfram-Stahl; glashart,  $g = 25,38$ , ( $d = 6,3$ ).

$x$	2	3	4	5	6
$y$	0,358	0,567	0,878	1,217	1,482
$k$	0,142	0,131	0,138	0,142	0,136
$x$	7	8	9	10	15
$y$	1,903	2,242	2,563	3,067	5,046
$k$	0,142	0,140	0,137	0,142	0,136
Mittel $k = 0,139$ .					

Stab No. 2.

Wolfram-Stahl; glashart,  $g = 22,42$ , ( $d = 6$ ).

$x$	2	3	4	5	6
$y$	0,366	0,549	0,823	1,162	1,418
$k$	0,145	0,127	0,130	0,136	0,130
$x$	7	8	9	10	15
$y$	1,738	2,169	2,453	2,930	4,991
$k$	0,130	0,136	0,131	0,136	0,135
Mittel $k = 0,134$ .					

Der Grund weshalb diese beiden Stäbe, obgleich ihre Durchmesser  $\frac{1}{10}$  der Länge überschreiten, doch noch dem Gesetze  $y = kx^{\frac{2}{3}}$  entsprechen, wird später erörtert werden.

1) Von den angewendeten Stahlsorten sind der Wolfram-Stahl, der Gußstahl No. 1 und der Mangan-Stahl von Franz Mayr's Fabrik zu Kapfenberg in Steiermark. Die übrigen Stahlsorten sind nicht unmittelbar aus den betreffenden Fabriken bezogen.

## Stab No. 3.

Mangan-Stahl; glashart,  $g = 10,41$ , ( $d = 4$ ).

$x$	2	3	4	5	6
$y$	0,265	0,439	0,622	0,887	1,098
$k$	0,105	0,102	0,098	0,104	0,101

$x$	7	8	9	10	15
$y$	1,409	1,619	2,013	2,316	4,125
$k$	0,105	0,101	0,107	0,107	0,111

Mittel  $k = 0,104$ .

## Stab No. 4.

Mangan-Stahl; glashart,  $g = 10,24$ , ( $d = 4$ ).

$x$	3	4	5	6	7
$y$	0,139	0,640	0,878	1,116	1,372
$k$	0,102	0,101	0,103	0,102	0,103

$x$	8	9	10	15
$y$	1,555	1,848	2,288	4,078
$k$	0,097	0,099	0,106	0,110

Mittel  $k = 0,103$ .

## Stab No. 5.

Fischer-Stahl; glashart,  $g = 10,09$ , ( $d = 4$ ).

$x$	2	4	6	8	10	15
$y$	0,274	0,640	1,235	1,784	2,380	3,894
$k$	0,109	0,101	0,113	0,111	0,110	0,105

Mittel  $k = 0,108$ .

## Stab No. 6.

Fischer-Stahl; glashart,  $g = 10,17$ , ( $d = 4$ ).

$x$	2	4	6	8	10	15
$y$	0,686	1,281	1,830	2,517	4,078	
$k$	0,108	0,117	0,114	0,117	0,110	

Mittel  $k = 0,113$ .

## Stab No. 7.

Sonnen-Stahl; glashart,  $g = 13,62$ , ( $d = 5$ ).

$x$	2	4	6	8	10	15
$y$	0,412	0,006	1,784	2,655	3,573	5,925
$k$	0,164	0,158	0,164	0,166	0,166	0,160

Mittel  $k = 0,163$ .

## Stab No. 8.

Sonnen-Stahl; glashart,  $g = 15,17$ , ( $d = 5$ ).

$x$	4	6	8	10	15
$y$	1,006	1,784	2,563	3,481	5,832
$k$	0,158	0,164	0,160	0,162	0,158

Mittel  $k = 0,160$ .

## Stab No. 9.

Englischer Rundstahl; glashart,  $g = 14,50$ , ( $d = 5$ ).

$x$	4	6	8	10	15
$y$	0,823	1,418	2,132	2,975	5,046
$k$	0,130	0,130	0,133	0,138	0,136

Mittel  $k = 0,133$ .

## Stab No. 10.

Huntsman-Stahl; glashart,  $g = 17,19$ , ( $d = 5$ ).

$x$	4	6	8	10	15
$y$	0,896	1,555	2,288	3,114	5,092
$k$	0,141	0,143	0,143	0,144	0,138

Mittel  $k = 0,142$ .

## Stab No. 11.

Gufsstahl No. 1; glashart,  $g = 6,08$ , ( $d = 3$ ).

$x$	6	8	10	15
$y$	0,549	0,777	1,098	2,013
$k$	0,050	0,049	0,051	0,054

Mittel  $k = 0,051$ .

## Stab No. 12.

Gufsstahl No. 1; glashart,  $g = 9,98$ , ( $d = 4$ ).

$x$	4	6	8	10	15
$y$	0,476	0,805	1,327	1,738	2,976
$k$	0,075	0,074	0,083	0,081	0,080

Mittel  $k = 0,079$ .

## Stab No. 13.

Mangan-Stahl; glashart,  $g = 2,31$  ( $d = 2$ ).

$x$	5	6	7	8	9	10
$y$	0,274	0,402	0,476	0,549	0,677	0,777
$k$	0,032	0,037	0,036	0,034	0,036	0,036

Mittel  $k = 0,035$ .

## Stab No. 14.

Wolfram-Stahl; glashart,  $g = 6,05$ , ( $d = 3$ ).

$x$	4	5	6	7	8	9	10
$y$	0,320	0,412	0,503	0,640	0,732	0,960	1,052
$k$	0,050	0,048	0,046	0,048	0,046	0,051	0,049

Mittel  $k = 0,048$ .

## Stab No. 15.

Huntsman-Stahl; glashart,  $g = 17,135$ , ( $d = 5$ ).

$x$	4	6	8	10
$y$	0,869	1,464	2,196	2,930
$k$	0,137	0,134	0,137	0,136

Mittel  $k = 0,136$ .

Die vorstehenden 97 Versuche mit 15 Stahlstäben mögen einstweilen genügen die behauptete Proportionalität zwischen  $y$  und  $x^{\frac{3}{2}}$  überzeugend zu constatiren. Es werden übrigens noch zahlreiche Versuche, aus welcher dasselbe ersichtlich ist, in dieser Abhandlung bei anderen Gelegenheiten zur Sprache kommen. Die Uebereinstimmung ist durchaus eine solche, wie sie bei Versuchen dieser Art nur überhaupt erwartet werden kann.

Bei der Aufstellung des Satzes  $y = kx^{\frac{3}{2}}$  habe ich bemerkt, daß derselbe bis zu  $\frac{1}{4}$  der Sättigung des Stabes als gültig angenommen werden kann. Diese Einschränkung sey der Gegenstand der nächstfolgenden Erörterungen. Dabei will ich zuerst mit Benutzung der bereits angeführten Versuche das Zutreffen der obigen Formel bis zur besagten Gränze in einigen Fällen nachweisen, und dann andere Versuchsreihen folgen lassen, aus welcher das Aufhören der Proportionalität zwischen  $y$  und  $x^{\frac{3}{2}}$  jenseits der angegebenen Gränze ersichtlich ist.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Sättigungspunkte und die thatsächlich erreichten Sättigungsgrade für 7 von den bereits aufgezählten Stäben übersichtlich zusammengestellt;  $y_{\frac{1}{4}}$  bedeutet das bei der Stromstärke 15 erreichte Moment.

Stab	$m$	$y_{15}$	$q = y_{15} : m$
No. 3.	17,47	4,125	0,236
No. 4.	17,19	4,078	0,237
No. 5.	16,94	3,894	0,230
No. 6.	17,07	4,078	0,239
No. 7.	26,22	5,925	0,226
No. 8.	25,46	5,832	0,229
No. 9.	25,88	5,046	0,234

Diese Tabelle bezieht sich auf jene 7 Stäbe, welche nahe bis  $\frac{1}{4}$  der Sättigung magnetisirt worden sind, wie aus der letzten Rubrik ersichtlich ist; und alle diese Stäbe haben auch, wie die betreffenden Versuchsreihen zeigen, bis zu dieser Gränze das Gesetz  $y = kx^{\frac{1}{2}}$  befolgt.

Die übrigen Stäbe No. 1, No. 2, No. 10, No. 11, No. 12, No. 13, No. 14 und No. 15 sind nicht bis zu  $\frac{1}{4}$  der Sättigung, sondern beziehungsweise nur bis zu den Sättigungsgraden 0,118, 0,133, 0,176, 0,197, 0,178, 0,200, 0,104 und 0,102 magnetisirt worden, weil die angewendeten Stromstärken bei der Härte der betreffenden Stahlsorten nicht dazu hinreichend waren. Diefes ist besonders augenscheinlich bei den Stäben No. 1, No. 2 und No. 10; denn diese Stäbe hätten sonst, da sie schwerer sind als die übrigen, bei gleicher Stromstärke größere Momente haben müssen als die anderen, während sie in der That sogar kleinere Momente hatten als die leichteren Stäbe No. 7, No. 8 und No. 9. Die Stäbe No. 13, No. 14 und No. 15 konnten  $\frac{1}{4}$  der Sättigung um so weniger erreichen, weil die Stromstärke bei denselben nicht über 10 gesteigert worden ist. Man hätte also bei den 8 Stäben, welche in obiger Tabelle nicht verzeichnet sind, größere Stromstärken anwenden müssen, um an ihnen ebenfalls bis nahe  $\frac{1}{4}$  der Sättigung das Zutreffen der Formel  $y = kx^{\frac{1}{2}}$  verfolgen zu können. Demnach entsteht die weitere Frage, ob sich dieses Gesetz bei allen Stäben nicht sogar über jene Gränze hinaus bewährt haben würde, wenn man die Magnetisirung soweit fortgesetzt hätte.



Ich habe bei der Untersuchung anderer Stäbe Gelegenheit gehabt zur Beantwortung dieser Frage Anhaltspunkte zu finden; z. B.

## Stab No. 16.

VVolfra- Stahl; glashart,  $g = 2,62$ , ( $d = 2$ ).

$x$	5	6	7	8	9	10	15
$y$	0,229	0,274	0,366	0,421	0,476	5,549	1,317
$k$	0,027	0,025	0,027	0,026	0,025	0,026	0,036

Mittel, mit Ausschluss von 0,036,  $k = 0,026$ .

Diesem Stabe würde, vermöge seines Gewichtes, das Maximum 4,398 entsprechen; er war also bei der Stromstärke 15 schon über  $\frac{1}{4}$  seiner Sättigung magnetisirt, und in der That zeigt sich hier schon eine auffallende Abweichung von der Formel  $y = kx^{\frac{2}{3}}$ ; während nämlich dieses Gesetz bei den geringeren Sättigungsgraden mit großer Genauigkeit zutrifft und  $k = 0,026$  ergibt, erscheint bei der Stromstärke 15 der Quotient  $\frac{x}{y^{\frac{3}{2}}} = 0,036$ , somit  $y$ , beträchtlich größer als es der Werth  $k = 0,026$  verlangen würde. Die temporären Momente wachsen also hier rascher als bei geringeren Sättigungsgraden.

Das umgekehrte Verhältniß muß natürlich bei höheren Sättigungsgraden eintreten, sobald nämlich die Annäherung an das Maximum merklich zu werden anfängt.

Es ist mir gelungen bei weicheren Stahlstäben auch diese Erscheinung zu beobachten; z. B.

## Stab No. 17.

Gußstahl No. 1; blau angelassen,  $g = 5,57$ , ( $d = 3$ ).

$x$	4	6	8	10	15
$y$	1,144	2,013	3,114	4,032	5,508
$k$	0,180	0,185	0,195	0,187	0,149

Mittel der zwei ersten Werthe

$k = 0,182$ .

Diesem Stabe würde als Maximum das Moment 9,35 entsprechen; derselbe hat also zwischen den Stromstärken

6 und 8 das  $\frac{1}{4}$  seiner Sättigung überschritten, und in der That zeigt sich bei der Stromstärke 8 zunächst eine Zunahme, späterhin aber eine Abnahme von  $k$ , die bei der Stromstärke 15, wo der Stab bereits mehr als die halbe Sättigung hat, schon sehr auffallend ist.

Denkt man sich die bisher besprochenen Gesetzmäßigkeiten zwischen Stabmagnetismus und Stromintensität graphisch dargestellt, so läßt sich demnach über den Typus der Stabcurve im Allgemeinen folgendes aussagen. Dieselbe verläuft vom Anfangspunkte der Coordinaten aus nach der Gleichung  $y = kx^{\frac{1}{2}}$ , bis die Ordinaten nahe  $\frac{1}{4}$  ihres hypothetischen Maximalwerthes erreichen; hierauf erhebt sie sich beträchtlich steiler ansteigend, gelangt aber bald zu einem Inflexionspunkte, um aus der bisherigen Convexität gegen die Abscissenaxe in die Concavität überzugehen und sofort immer mehr gegen eine zur Abscissenaxe parallele Asymptote zu convergiren. Bezüglich der Lage jenes Inflexionspunktes läßt sich nach meinen Versuchen bemerken, daß seine Ordinate etwa Ein Drittel des hypothetischen Gränzwertes der Curven-Ordinaten beträgt, und demnach ungefähr der Sättigungsgrad  $\frac{1}{3}$  dem Wendepunkte der magnetischen Intensitäts-Curve entspricht.

Ferner ist aus der letzten Versuchsreihe (No. 17) ersichtlich, und stimmt auch mit der so eben ausgesprochenen Annahme überein, daß das Curvenstück, welches steiler ansteigt als nach Maafsgabe der Gleichung  $y = kx^{\frac{1}{2}}$ , und welches ich künftighin der Kürze halber  $\alpha\tau' \epsilon\zeta\omicron\chi\eta\nu$  die »Elevation« der Curve nennen will, einem verhältnißmäßig kleinen Abscissen-Intervall entspricht, weshalb es denn auch leicht vorkommen kann, daß das Anwachsen von  $k$  bei manchen Versuchsreihen nicht ersichtlich wird, sondern zwischen zwei beobachteten Werthen angenommen werden muß. Diefs wäre z. B. bei der vorstehenden Versuchsreihe schon der Fall gewesen, wenn man von der Stromstärke 6 (mit Auslassung von 8) unmittelbar auf 10 übergegangen wäre, wo das inzwischen angewachsene  $k$

schon wieder (nahe auf den Betrag, den es bei 6 hatte), zurückgegangen ist, um sofort in's Unendliche abzunehmen. Die nachstehende Versuchsreihe führe ich an, um für die angegebene Lage des Wendepunktes noch einen Beleg beizubringen. Während die letzte Versuchsreihe ein Moment enthält, welches nur wenig kleiner ist als  $\frac{1}{3}$  des Maximalwerthes, enthält die folgende ein solches, welches diesen Sättigungsgrad nur wenig übersteigt. Gleichwohl ist die Raschheit, mit welcher die Werthe von  $k$  in beiden Reihen abfallen ungleich; doch zeigen sie anderseits, daß ungeachtet dieser Verschiedenheit die Ordinate des Wendepunktes in beiden Fällen nicht viel von  $\frac{1}{3}$  des betreffenden Maximalwerthes abweichen kann.

## Stab No. 18.

Gußstahl No. 1; gelb angelassen,  $g = 5,51$ , ( $d = 3$ ).

	4	6	8	10	15
$y$	0,604	1,098	1,510	2,196	3,205
$k$	0,095	0,101	0,094	0,102	0,087

Mittel der vier ersten Werthe

$$k = 0,098.$$

Dem Stabe entspreche ein Maximum von 9,30; man kann auch hier bis nahe  $\frac{1}{3}$  desselben das Zutreffen des Gesetzes  $y = kx^{\frac{2}{3}}$  verfolgen und jenseits von  $\frac{1}{3}$  der Sättigung, das Abfallen von  $k$  beobachten. Die Elevation hätte man nur beobachten können, wenn der Stab auch zwischen 10 und 15 untersucht worden wäre.

Alle die besprochenen Gesetzmäßigkeiten werden natürlich durch die graphische Darstellung der Versuchsreihen viel anschaulicher.

Bezüglich des angenommenen Sättigungspunktes habe ich schon früher bemerkt, daß ich denselben nur als Rechnungsgröße, nicht aber im Sinne eines, dem Stahlmagnetismus thatsächlich entsprechenden Maximalwerthes eingeführt habe.

Wohl aber scheint mir sicher, und nach der Hypothese drehbarer Molecularmagnete selbst verständlich, daß der

temporäre Magnetismus eines Stahlstabes keinen größeren Gränzwertb haben könne, als (bei gleicher Spirale) ein gleich schwerer und gleich langer Eisenstab; vielmehr wäre es möglich, daß dieser Gränzwertb für Stahl kleiner sey; denn es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Drehung der Molecularmagnete im Stahl, selbst durch die stärksten Ströme nicht so weit getrieben werden könnte wie beim Eisen. Für diese Ansichten scheint folgende Versuchsreihe zu sprechen, welche zugleich einen neuen Beweis für den schon mehrfach nachgewiesenen Verlauf der magnetischen Intensitäts-Curve liefert.

Stab No. 19.

Englischer Stahldraht; nicht gehärtet,  $g = 0,745$ , ( $d = 1,1$ ).

$x$	2	3	4	5	6
$y$	0,137	0,229	0,402	0,485	0,549
$k$	0,054	0,053	0,063	0,057	0,050

$x$	7	8	9	10	15
$y$	0,595	0,640	0,686	0,713	0,750
$k$	0,044	0,040	0,037	0,033	0,020

Mittel der zwei ersten Werthe

$$k = 0,0535.$$

Diesem Stabe würde (nach Maafgabe eines gleichen Eisenstabes) das Maximum 1,25 entsprechen. Man bemerkt zunächst wieder das Constantbleiben von  $k$  bis  $\frac{1}{4}$  Sättigung, ferner das Anwachsen von  $k$  bei der Stromstärke 4 wo der Stab  $\frac{1}{4}$  der Sättigung sich nähert und die Curve gegen den Wendepunkt ansteigt, und hierauf wieder die fortschreitende Abnahme von  $k$ . Die langsame Zunahme des Magnetismus bei den letzten verzeichneten Stromstärken zeigt die Annäherung an ein Maximum, welches offenbar nicht größer seyn kann, wohl aber etwas kleiner seyn dürfte, als das für Eisen berechnete 1,25.

Als eine fernere Bedingung oder Einschränkung des Gesetzes  $y = kx^{\frac{2}{3}}$  habe ich angegeben, daß die Durchmesser der Stäbe den zwanzigsten Theil der Stablänge nicht überschreiten dürfen.

Hiervon machen nur die allerhärtesten Stahlstäbe in sofern eine Ausnahme, als sie *kleine* Ueberschreitungen dieser Regel vertragen, indem sie auch bei ein wenig grösseren Durchmessern noch constante Werthe für  $k$  liefern. Nur diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Stäbe No. 1 und No. 2 von glashartem Wolframstahl noch zur Ermittlung von  $k$  benutzt werden konnten, obgleich ihre Durchmesser etwa  $\frac{1}{8}$  der Länge betragen. Bei minder harten Stahlorten ist ein solches Dimensionsverhältniß schon hinreichend die Proportionalität zwischen  $y$  und  $x^{\frac{1}{2}}$  mehr oder weniger aufzuheben. Bei angelassenen oder wenig gehärteten Stahlorten können sogar, wenn das besagte Dimensionsverhältniß eben an jener Gränze (von  $\frac{1}{8}$ ) steht, schon kleine Störungen dieser Art merklich werden, indem die Werthe von  $k$  eine, wenngleich noch sehr unbedeutende Abnahme zeigen.

Gleichwohl sind die bei kleinen Ueberschreitungen der Durchmesser-Gränze oder an dieser Gränze selbst auftretenden Störungen des Gesetzes  $y = kx^{\frac{1}{2}}$  in der Regel so geringfügig, daß die betreffende Versuchsreihe nichtsdestoweniger zur Bestimmung der magnetischen Constanten  $k$  noch verwendet werden kann.

Als Belege für diese Angaben mögen folgende Versuchsreihen dienen.

Bei No. 20 beträgt der Durchmesser  $\frac{1}{8}$  der Länge und verursacht schon eine beträchtliche Abnahme von  $k$ . Bei No. 21 ist der Durchmesser beinahe 18mal und bei No. 22 beinahe 21mal in der Länge enthalten; die Abnahme von  $k$  ist in diesen beiden Fällen so unbedeutend (besonders bei No. 22), daß die größte Abweichung vom Mittelwerthe im ersten Falle weniger als 5, und im zweiten Falle sogar weniger als 3 Proc. beträgt, weshalb denn auch beide Versuchsreihen zur Bestimmung der magnetischen Constanten noch verwendbar sind.

Stab No. 20.

Huntsman-Stahl; glashart,  $g = 26,27$ , ( $d = 6,5$ ).

$x$	4	6	8	10	15
$y$	1,830	2,746	3,848	5,046	8,019
$k$	0,288	0,252	0,241	0,234	0,217

Stab No. 21.

Gufstahl No. 1; gelb angelassen,  $g = 16,195$ , ( $d = 6$ ).

$x$	4	6	8	10
$y$	1,418	2,334	3,297	4,382
$k$	0,223	0,214	0,206	0,203

Mittel  $k = 0,212$ .

Stab No. 22.

Englischer Rundstahl; gelb angelassen,  $g = 14,595$ , ( $d = 5$ ).

$x$	4	6	8	10
$y$	1,922	3,251	4,631	6,203
$k$	0,303	0,298	0,289	0,288

Mittel  $k = 0,295$ .

Die cylindrische Gestalt der Stäbe ist in sofern wesentlich, als dadurch die Vergleichbarkeit der Werthe von  $k$  für verschiedene Stäbe bedingt ist.

Ich habe nämlich gefunden, daß ein prismatischer Stahlstab z. B. von quadratischem Querschnitte im Vergleiche mit einem genau gleich langen und gleich schweren cylindrischen Stahlstabe von derselben Sorte, bei Anwendung gleicher Stromkräfte, *kleinere* magnetische Momente zeigt. Diese befolgen gleichfalls bis zu einer gewissen Stabdicke das Gesetz  $y = kx^{\frac{4}{3}}$  und entsprechen sonach einem kleineren Werthe von  $k$ .

Wenn der Durchmesser des cylindrischen Stabes beträchtlich grösser ist als  $\frac{1}{10}$  der Länge und somit schon ein rasches Abfallen der Werthe von  $k$  eintritt, so fallen die Werthe von  $k$  auch beim gleich schweren prismatischen Stabe, aber nicht so rasch wie beim cylindrischen.

Die besagte Verschiedenheit des Verhaltens zwischen prismatischen und cylindrischen Stahlstäben verschwindet desto mehr, je grösser bei gleicher Länge das Gewicht wird,

und je weiter man die Intensität der magnetisirenden Ströme steigert.

Diese Erscheinungen finden eine nahe liegende Erklärung in der magnetischen Wechselwirkung, welche die Seitenflächen des prismatischen Stabes in der Nähe der Kanten auf einander ausüben.

Man vergleiche mit der Versuchsreihe No. 20 die nachstehende, welche sich auf einen genau gleich langen und gleich schweren prismatischen Stab aus gleichartigem und gleich behandelten Stahle bezieht.

Stab No. 23. (Querschnitt quadratisch)

Huntsman-Stahl; glashart,  $g = 26,27$ .

$x$	4	6	8	10	15
$y$	1,189	1,784	2,517	3,343	5,508
$k$	0,187	0,164	0,157	0,155	0,149

Auch hier sind die Werthe von  $k$  abfallend, aber nicht so rasch wie beim Stabe No. 20. Die Quotienten der den gleichen Stromstärken entsprechenden Momente sind

1,539, 1,539, 1,529, 1,509, 1,456;

dieselben nehmen schon merklich ab, obgleich die beiden Stäbe noch kaum die Sättigungsgrade  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{3}$  erreicht haben.

Die nachstehende Versuchsreihe giebt ein Beispiel eines dünneren prismatischen Stabes, bei welchem eben deshalb die Werthe von  $k$  noch constant bleiben.

Stab No. 24. (Querschnitt quadratisch.)

Huntsman-Stahl; unvollkommen gehärtet,  $g = 21,095$ .

$x$	3	4	5	6	7
$y$	0,732	1,052	1,418	1,830	2,270
$k$	0,169	0,166	0,166	0,168	0,170

	8	9	10	15
$y$	2,746	3,205	3,710	6,064
$k$	0,172	0,171	0,172	0,164

Mittel  $k = 0,169$ .

Ein cylindrischer Stab unter übrigens gleichen Umständen hätte, nach dem bereits Gesagten, einen größeren Werth von  $k$  liefern müssen.

Als eine vierte Bedingung für die Anwendbarkeit der Formel  $y = kx^{\frac{1}{2}}$  habe ich den Umstand bezeichnet, daß die Stahlstäbe zum ersten Male magnetisirt werden.

Daß die Magnetisirung die Coërcitivkraft des Stahles bleibend verändert, ist eine bereits bekannte und namentlich durch Wiedemann's Untersuchungen vielfach beleuchtete Thatsache.

Meine Versuche haben dieselbe im Allgemeinen bestätigt und insbesondere noch folgende Resultate ergeben.

Wenn ein magnetisirter Stahlstab, der bis zum Verschwinden seines temporären Momentes entmagnetisirt worden ist, in der Magnetisirungsspirale nach meiner Methode untersucht wird, so zeigt sich der Quotient  $k = \frac{y}{x^{\frac{1}{2}}}$  desto

mehr gestört, je stärker der vernichtete Magnetismus gewesen ist; und diese Störung ist anders beschaffen, je nachdem die neue Magnetisirung die ehemalige Polarität umzukehren oder wieder herzustellen strebt.

Im ersten Falle erscheint die Beständigkeit jenes Quotienten durch eine auffallende Abnahme der Werthe von  $k$  gestört, deren Durchschnittszahl beträchtlich kleiner ist als das dem ursprünglichen Zustande des Stahlstabes entsprechende constante  $k$ ; im zweiten Falle dagegen erscheinen die Werthe von  $k$ , ohne eine entschieden hervortretende Abnahme oder Zunahme, ziemlich constant, im Durchschnitte aber beträchtlich größer als das ursprüngliche constante  $k$ . Das Mittel beider Durchschnittswerthe von  $k$  kommt aber dem ursprünglichen constanten  $k$  ziemlich nahe, indem es diesen Betrag nicht viel übersteigt. Die nachstehenden Versuchsreihen, welche als Belege dafür dienen mögen, sind mit dem Stabe No. 24 angestellt worden, nachdem derselbe jedesmal zuvor entmagnetisirt worden war. Die Reihe  $A$  bezieht sich auf den ersten, die Reihe  $B$  aber auf den zweiten Fall.



	$x$	2	4	6	8	10	15
A.	$y$	0,457	0,915	1,464	2,196	2,746	4,217
	$k$	0,181	0,144	0,134	0,137	0,128	0,114

Durchschnittszahl  $k = 0,140$ .

	$x$	2	4	6	8	10	15
B.	$y$	0,503	1,372	2,196	3,527	4,677	7,086
	$k$	0,200	0,216	0,201	0,220	0,217	0,192

Durchschnittszahl  $k = 0,208$ .

Das Mittel beider Durchschnittszahlen beträgt 0,174 und übersteigt demnach das ursprüngliche constante  $k = 0,169$  dieses Stabes nur um 0,005.

Ich will nun den Nachweis meines zweiten Satzes liefern, daß  $k = Cg^{\frac{1}{3}}$ , wobei  $C$  eine für die betreffende Stahl-sorten charakteristische Constante vorstellt.

Nachdem die Werthe von  $k$  aus den obigen Versuchsreihen schon berechnet sind, will ich daraus zunächst die Quotienten  $\frac{k}{g^{\frac{1}{3}}}$  ableiten und in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammenstellen.

Stahl-Sorte	Stab	$k$	$g$	$\frac{k}{g^{\frac{1}{3}}} = C$	Mittel von $C$
Glasharter VVolf-ram-Stahl	No. 1	0,139	25,38	0,01227	0,01261
	No. 2	0,134	22,42	0,01296	
	No. 14	0,048	6,05	0,01255	
	No. 16	0,026	2,62	0,01266	
Glasharter Mangan-Stahl	No. 3	0,104	10,41	0,01798	0,01822
	No. 4	0,103	10,24	0,01790	
	No. 13	0,035	2,31	0,01877	
Glasharter Guß-Stahl No. 1	No. 12	0,079	9,98	0,01399	0,01359
	No. 11	0,051	6,08	0,01319	
Gelb angelassener Gußstahl No. 1	No. 21	0,212	16,19	0,02622	0,02668
	No. 18	0,098	5,54	0,02715	

Diese Nachweisungen an 11 Stäben, unter welchen Gewichtsvielfachen vom 2- bis 10fachen Betrage vorkommen, dürften die Thatsache hinreichend constatiren, daß

für jede Stahlsorte der Werth  $\frac{k}{g^{\frac{1}{2}}} = C$ , sogar innerhalb ziemlich weiter Gränzen, constant bleibt. Insbesondere sind die Versuche mit den Stäben aus glashartem Wolframstahl, deren Durchmesser so bedeutend verschieden sind, sehr überzeugend.

Man kann sofort die Gleichung  $y = kx^{\frac{1}{2}}$  auch in der Form  $y = Cg^{\frac{1}{2}}x^{\frac{1}{2}}$  darstellen.

Innerhalb der Gränzen ihrer Gültigkeit läßt sich  $C$ , als ein Maafs der Magnetisirbarkeit und  $\frac{1}{C}$  als ein Maafs der Coërcitivkraft betrachten; und in sofern es gestattet seyn mag, die Begriffe »Coërcitivkraft« und »Härte« des Stahles mit den Bewegungswiderständen der Molecularmagnete zu identificiren, kann die Gröfse  $\frac{1}{C}$  auch zur Vergleichung der »Härtegrade« verschiedener Stahlsorten benutzt werden. In diesem Sinne wären die besagten Verschiedenheiten der molecularen Constitution des Stahles auf bestimmte Begriffe und Maafseinheiten zurückgeführt.

Die technische Bedeutung dieses Principes habe ich in einer Mittheilung an das polytechnische Journal (Dingler) hervorgehoben; für die wissenschaftliche Berechtigung desselben habe ich in meiner ausführlicheren Abhandlung jene neueren magnetischen Untersuchungen geltend gemacht, welche die Hypothese drehbarer Molecularmagnete begründet und ausgebildet haben.

Nach dieser mechanischen Theorie des Vorganges der Magnetisirung ist aber die Drehbarkeit der Molecularmagnete auch von dem Betrage der Drehungen abhängig, welche sie durch die magnetisirende Einwirkung bereits erfahren haben. Demnach würde sich die Coërcitivkraft zugleich als eine Function der magnetisirenden Stromintensität darstellen, und somit eigentlich durch den reciproken Werth des Differentialquotienten der temporären Magnetisirung zu messen seyn. Man hätte daher, so weit die Gleichung



Stahl-Sorte	Stab	$k$	$g$	$\frac{k}{g^2} = C$	Mittel von $C$
Glasharter Hunts- man-Stahl	No. 10	0,142	17,19	0,01679	0,01647
	No. 15	0,136	17,14	0,01616	
Glasharter Fischer- Stahl	No. 6	0,113	10,17	0,01991	0,01952
	No. 5	0,108	10,09	0,01914	
Glasharter Sonnen- Stahl	No. 7	0,163	15,62	0,02073	0,02079
	No. 8	0,160	15,17	0,02085	
Glasharter Engli- scher Rundstahl	No. 9	0,133	14,50	0,01797	0,01797
Gelb angelassener Englischer Rundstahl	No. 22	0,295	14,60	0,03944	0,03944
Nicht gehärteter Englischer Stahldraht	No. 19	0,053	0,75	0,06676	0,06676

Vergleicht man den glasharten Wolframstahl mit den übrigen Stahlsorten, so erhält man nachstehende Ergebnisse. Dabei sind unter Bezeichnung »temporäre Magnetisirbarkeit« die Verhältniszahlen der Werthe von  $C$ , und in der Rubrik »Coërcitivkraft und Härtegrad« die Procente aufgezählt, welche sich ergeben, wenn man den Werth  $\frac{1}{C}$  für den glasharten Wolframstahl mit 100 bezeichnet. Dabei habe ich noch die in meiner ausführlicheren Abhandlung auf zwei Versuchsreihen gegründeten Zahlen für den blau angelassenen Gufsstahl No. 1 aufgenommen.

Bezeichnung der Stahl-Sorte	Temporäre Magnetisir- barkeit	Coërcitivkraft und Härtegrad
Wolfram-Stahl, glashart	1,000	100
Gufsstahl No. 1, glashart	1,078	93
Huntsman-Stahl, glashart	1,306	77
Englischer Rundstahl, glashart	1,425	70
Mangan-Stahl, glashart	1,445	69
Fischer-Stahl, glashart	1,548	65
Sonnen-Stahl, glashart	1,649	61
Gufsstahl No. 1, gelb angelassen	2,116	47
Englischer Rundstahl, gelb angelassen	3,128	32
Gufsstahl No. 1, blau angelassen	3,963	25
Englischer Stahldraht, nicht gehärtet	5,291	19

Die vorstehenden Resultate genügen um die Anwendbarkeit meiner Methode zur Vergleichung der Härtegrade darzustellen. Abgesehen vom theoretischen Interesse ihrer Ergebnisse, gewährt dieselbe ohne Vergleich empfindlichere Prüfungsmittel für die besagten Verschiedenheiten der Stahlsorten, als rein mechanische Proben gewähren können.

Die obigen Zahlen zeigen zugleich den Einfluß des Anlassens auf Coërcitivkraft und Härte des Stahles. Die Coërcitivkraft des gelb angelassenen Stahles ist immer nahezu die Hälfte von derjenigen, welche dieselbe Stahlsorte im glasharten Zustande besitzt. Viel weniger genau läßt sich der Einfluß des Blauanlassens bestimmen, weil die Temperaturen, welche den verschiedenen Abstufungen der blauen Anlafsfarbe entsprechen, viel weiter auseinanderliegen, als es bei der gelben Anlafsfarbe der Fall ist. Ich habe die Coërcitivkraft des blau angelassenen Stahles öfter zwischen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{4}$  als zwischen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{4}$  von jener des glasharten Zustandes gefunden. Uebrigens setzen meine Angaben voraus, daß das Anlassen auf Blech über Kohlenfeuer, aber nicht etwa z. B. an der Gasflamme geschehen sey. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob sich die wahrscheinliche Annahme bestätige, daß die nachgewiesenen Gesetze, mit Beibehaltung der relativen Dimensionsverhältnisse für Stab und Spirale, auch bei sehr verschiedenen Stablängen Geltung haben.

In meiner ausführlicheren Abhandlung habe ich noch einige Bemerkungen beigefügt über die Vortheile, welche der beschriebene Apparat und die gewählten Maasseinheiten bieten.

In ersterer Hinsicht habe ich die Anwendung einer mit der Magnetisirungsspirale identischen Compensationsspirale besonders hervorzuheben. Diese Einrichtung gestattet nämlich auch sehr einfache *Differentialbeobachtungen*, indem man von zwei Stäben, welche miteinander verglichen werden sollen, den einen in die Magnetisirungsspirale und den andern in die Compensationsspirale legt, wodurch dieselben genau den gleichen magnetisirenden Einwirkungen ausge-

setzt werden, während an der Bussole *B* die Differenz ihrer Momente gemessen werden kann.

Die Wahl von Stromstärken, welche wie die natürlichen Zahlen wachsen, gewährt für die Rechnungen und graphischen Darstellungen Vereinfachungen und Bequemlichkeiten, welche nicht zu unterschätzen sind; vornehmlich aber habe ich auf die Wahl von allgemein bekannten Einheiten Gewicht gelegt, wodurch die Angaben von der Individualität der Instrumente unabhängig und in einer Allgemeinheit dargestellt werden, welche die weitere Benutzung der Versuche und ihrer Resultate sehr wesentlich bedingt und erleichtert.

Eine, speciell für Stahlproben vereinfachte Einrichtung des Apparates, behalte ich mir für spätere Mittheilungen vor.

Wenngleich meine Versuche nur Anhaltspunkte für umfangreichere Forschungen liefern konnten, dürften sie doch immerhin geeignet seyn, dieser noch so wenig bearbeiteten Richtung die Aufmerksamkeit von Physikern zuzuwenden, welchen reichere Hilfsmittel als mir zu ausgedehnteren Untersuchungen dieser Art zu Gebote stehen.

Innsbruck am 26. October 1863.

VII. *Ueber die Spectren der Verbindungen und der einfachen Körper;*  
*von Alexander Mitscherlich.*

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß Verbindungen der Metalle andere Spectra haben, als die Metalle selbst. Es schien mir diese Thatsache von großer Wichtigkeit, weil durch die Beobachtung der Spectren eine neue Methode gefunden ist, die innere Structur der bis jetzt bekannten einfachen Körper und der chemischen Verbindungen zu erkennen. Ich habe deshalb fast alle mir zugänglichen Metalle und viele ihrer Verbindungen in Bezug auf ihre Spectren untersucht und gefunden, daß die Verbindungen erster Ordnung, soweit sie flüchtig sind, und hinreichend erhitzt unzersetzt bleiben, immer Spectren zeigen, die von denen der Metalle vollständig abweichen. In der nachfolgenden Arbeit sind die von mir in dieser Beziehung neuerdings beobachteten Resultate mitgetheilt.

In den Spectren der Verbindungen der Metalle, auf die ich nachher weitläufig zurückkommen werde, läßt sich meist eine bestimmte Regelmäßigkeit in der Anordnung der Helligkeiten und Dunkelheiten beobachten, so z. B. im Chlor-, Brom- und Iodkupferspectrum. (Siehe die hinten gezeichneten Spectra).

In diesen Spectren befinden sich häufig oder entstehen unter besonderen Umständen Linien, die mir als nicht zum Spectrum gehörig erscheinen; weil sie gegen die Regelmäßigkeit desselben verstossen; so z. B. entstehen solche Linien in den Spectren der Kupfer- und Wismuthverbindungen. Die Vermuthung lag nahe, daß diese Linien bisher unbekannten Metallen angehörten, weil die Spectren, die dadurch entstehen, daß Verbindungen von Kupfer- oder Wismuthoxyd in die Flamme gebracht werden, und die, wenn man ein den Alkalien analoges Verhalten voraussetzt, den Metallen angehören mußten, eine bestimmte regelmä-

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 499.

fsige Schattirung zeigen, durch welche sonst nur die Spectren der Verbindungen charakterisirt sind. Die Anzahl dieser vermeintlichen neuen Metalle hätte aber bald die Zahl der bereits bekannten erreicht. — Bei den Wismuthverbindungen schien die Auffindung solcher Metalle am leichtesten. Zwei Linien traten auf, die eine, die sich bald als die des schon gefundenen Thalliums ergab, und eine zweite bei dem Theilstrich 77 der gezeichneten Scala. Durch Fällungen, Sublimationen, Reductionen und Oxydationen, welche auf das vorsichtigste angestellt wurden, konnte ich nicht das zur Linie 77 gehörige Metall vom Wismuth trennen. Spätere Untersuchungen ergaben, daß, je nachdem das Spectrum dargestellt wurde, die Linie in den Spectren der Wismuthverbindungen auftrat oder verschwand, und zwar entstand dieselbe stets, wenn desoxydirende Gase bei hoher Temperatur mit Wismuthverbindungen in Berührung kamen, und verschwand stets, wenn die Gase oxydirend waren. Die betreffende Linie kann man ganz rein für sich erhalten, wenn man metallisches Wismuth im Wasserstoffgase verflüchtigt und letzteres dann entzündet. Aus diesen Erscheinungen geht hervor, daß diese Linie dem Wismuth als Metall angehört.

Die meisten Körper und Verbindungen, bei denen man ein Spectrum vermuthen konnte, habe ich untersucht und zwar nach verschiedenen Methoden, um nicht vielleicht durch fremde Einflüsse gemengte oder unrichtige Spectra zu erhalten. Als Lichterzeugungsmittel habe ich die Flamme und die elektrische Entladung benutzt. Ich werde kurz die Methoden, die ich zur Erzeugung der Spectren anwandte, vorführen und mit Nummern bezeichnen, damit ich mich nachher nur auf dieselben zu beziehen brauche.

1. Eine Methode, die ich schon früher in der genannten Abhandlung beschrieben habe: Aus einer oben zugeschmolzenen Röhre fließt aus dem unteren umgebogenen Ende mit kleiner Oeffnung mittelst eines Dochtes von sehr feinen Platindrähten fortwährend eine Lösung in eine Flamme von Leuchtgas oder Wasserstoffgas; das Gas strömt aus



einer engen Oeffnung. In der Flamme verdunstet schnell die betreffende Flüssigkeit, die durch den Docht hineingeführt wird. Kohle scheidet sich dabei beim Leuchtgase nicht ab, weil durch das Zugesehyn von Wasser, Wasserstoff und Kohlenoxyd gebildet und so die Ausscheidung der Kohle verhindert wird.

2. Die Substanzen werden in eine Leuchtgasflamme gebracht, die in Sauerstoff brennt. Der dazu angewandte Brenner ist ein Knallgasbrenner, aus dessen mittlerer Oeffnung Gas, und aus dessen äußerem Ringe Sauerstoff herausströmt. Die Substanzen kann man leicht je nach dem Zutritt des Sauerstoffs oder ihrer Stellung in eine reduciende oder oxydirende Flamme bringen. Das Spectrum des Kohlenstoffs, das hierbei entstehen würde, verschwindet fast ganz durch Bildung von Kohlenoxyd, welches wiederum vermöge seiner sehr geringen Lichtintensität die Reinheit der Erscheinung nicht beeinträchtigt, sobald eine zu verflüchtigende Substanz in die Flamme gebracht wird.

3. Es wird dieselbe Vorrichtung, wie bei der letzten Methode angewendet, nur statt des Leuchtgases wird Chlor, statt des Sauerstoffs Wasserstoff in den Brenner geleitet. Ein Spectrum, das durch die Verbindung beider Körper entstehen könnte, ist zur Beobachtung zu lichtschwach; man kann nur eine sehr schwache Helligkeit im Grün bemerken.

4. Es wird Brom oder Iod in Wasserstoff verdampft, dieser entweder in Luft oder in Sauerstoff verbrannt und die Substanzen darin verflüchtigt.

5. Wenn die zu untersuchenden Körper breunbare Gasarten sind, so läßt man sie statt des Leuchtgases aus der mittleren Oeffnung des Knallgasbrenners austreten, und kann sie so in Luft oder Sauerstoff verbrennen; sind sie nicht breunbar, so werden sie mit einem breunbaren Gase, mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff, gemengt. Die Helligkeit, die beim Verbrennen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs sich bildet, ist so lichtschwach, daß man sie bei

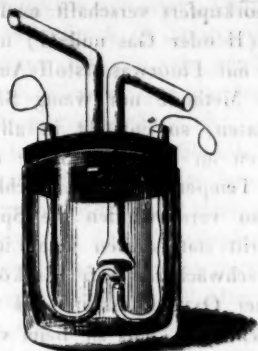
der Bildung von andern Spectren vermittelt ihrer Flammen vollständig unberücksichtigt lassen kann.

6. Die festen Substanzen werden in ein Rohr gebracht, von dem ein Ende mit einem Wasserstoffapparate nach Rose oder mit einem mit Kohlenoxydgas gefüllten Gasbehälter in Verbindung steht. Durch Erhitzen verflüchtigt man in den Gasen die Substanz und zündet dieselben am andern Ende des Rohres an. Sind die Substanzen flüssig, so wird an das Rohr eine kleine Kugel geblasen, in die dann die Flüssigkeit hineingebracht wird.

Während in den sechs angeführten Methoden das Licht durch eine Flamme erzeugt wurde, habe ich in den beiden folgenden die zu untersuchenden Substanzen durch die Entladung eines kleinen Inductionsapparates nach Stöhrer verflüchtigt.

7. In einer durch einen Kork verschlossenen Flasche liefs ich entweder zwischen zwei Drähten, die aus den zu untersuchenden Metallen bestanden, oder zwischen den Salzen, die an den Enden von Drähten befestigt waren, den elektrischen Funken überspringen. Die Flasche war mit zwei Glasröhren versehen, durch welche dieselbe entweder mit einem beliebigen Gase gefüllt und verschlossen werden konnte, oder welche dazu dienten während der Entladung einen Gasstrom hindurch zu leiten.

8. Um an Stelle fester Körper auch Flüssigkeiten als Elektroden anwenden zu können, wurden zwei Röhren, die, wie umstehende Figur zeigt, gebogen waren, in den Kork der Flasche hineingebracht und mit Flüssigkeit gefüllt, bis diese an die kleinere Oeffnung reichte. Zwei dünne Platindrähte, die mit dem Inductionsapparate in Verbindung standen, wurden in beide Röhren bis beinahe an die Oeffnung gebracht. Der Funke geht dann von Flüssigkeit zu Flüssigkeit über. Durch Röhren, die, wie bei der andern Methode, in die Flasche hineingebracht sind, läfst sich der Versuch in den verschiedensten Gasen anstellen. Es zeigt sich hierbei, dafs, wenn der Funke nur von Flüssigkeit zu Flüssigkeit übergeht, die in der Flasche



befindlichen Gase ohne jede Einwirkung auf das Spectrum bleiben, daß also die Temperatur der Entladung durch Flüssigkeits Elektroden so erniedrigt ist, daß die Gase nicht hinreichend stark glühen können, um Lichterscheinungen zu geben. (Letztere Versuche sind wichtig, weil man auf diese Weise durch Electricität Spectra der Metalle und ihrer Verbindungen ohne beigemengte Spectra von Gasarten hervorbringen kann.)

Die nach den geschilderten Methoden erzeugten Spectren sind großentheils in den Tafeln V und VI aufgezichnet, die Helligkeiten sind in möglichst genauer Schattirung durch die Druckerschwärze ausgedrückt. Diejenigen Linien, welche nur nach Methode 8 (flüssige Elektroden) erzeugt werden konnten, sind mit *e* in den Tafeln bezeichnet. Ueber die Untersuchungen selbst bemerke ich folgendes:

Die Spectren der Verbindungen des Kupfers und des Wismuths kann man sehr bequem rein erhalten. Chlor-, Brom-, Iodkupfer und Kupferoxydsalze, wie z. B. essigsäures und salpetersäures Kupferoxyd wurden nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohre) untersucht. Vollständig rein und sehr klar erhält man die Spectra von Chlor-, Brom- und Iodkupfer nach Methode 3 (Cl und H) und 4 (Br oder J und H), indem man beliebige Kupfersalze anwendet. Das

Spectrum des Fluorkupfers verschafft man sich am besten nach Methode 2 (H oder Gas und O) unter Anwendung von Fluorkupfer mit Fluorwasserstoff-Ammoniak. Leitet man bei letzterer Methode nur wenig Sauerstoff zu den verbrennenden Gasen, so entsteht in allen Spectren der Kupferverbindungen an derselben Stelle eine neue Linie. Steigert man die Temperatur durch reichliches Zuströmen von Sauerstoff, so verschwinden die Spectren fast vollständig, und es tritt statt dessen jene Linie sehr hell mit wenigen anderen schwächeren auf. Es könnte diese Linie vielleicht von einer Oxydationsstufe des Kupfers herrühren, dagegen spricht aber, daß sie beim vollständigen Abschluß des Sauerstoffs sich bildet, wie ich später anführen werde; sie muß demnach dem Kupfer als Metall angehören.

Es folgt daraus, daß das Spectrum, das nur aus den Sauerstoffverbindungen des Kupfers entsteht, und welches ich früher für das des Metalls hielt, einer Oxydationsstufe des Kupfers angehört. Bei diesem treten ebenso, wie bei den übrigen Kupferverbindungen durch hohe Temperatur die Linien des metallischen Kupfers auf. Es findet also bei sehr starker Glühhitze eine Zerlegung aller Kupferverbindungen in ihre Bestandtheile statt, während diese Verbindungen bei einer niedrigeren Temperatur, z. B. bei der der Wasserstoffflamme, unzersetzt bleiben.

Das durch Elektricität erzeugte Spectrum des metallischen Kupfers enthält außer den Linien, die man auch durch die Flammen erhält, noch andere Linien von verschiedener Lichtintensität. Bei andern Metallen ist dies auch der Fall, nur mit dem Unterschiede, daß die hinzutretenden Linien bei diesen stets lichtschwächer sind. Wodurch diese neuen Linien entstehen, wage ich nicht zu entscheiden, da die größere Lichtintensität des elektrischen Spectrums wohl nur das Auftreten der schwächeren von diesen neuen Linien erklären dürfte.

Die nach Methode 8 (flüssige Elektroden) untersuchten Verbindungen werden je nach der Größe der Verwandt-

schaft ihrer Bestandtheile bei dieser Temperatur mehr oder weniger zersetzt, was durch die Spectra sichtbar wird; das Chlorkupferspectrum zeigt sich sehr deutlich, während das Brom- und das Iodkupferspectrum schwerer erkennbar sind.

Metallisches Kupfer nach Methode 7 (feste Elektroden) in Chlor, Brom, Iod, Sauerstoff, Stickstoff und in anderen Gasarten untersucht, giebt stets das Spectrum des Kupfers sehr deutlich, ferner das der Gasart meist gut, und im Chlorgase noch das Spectrum des Chlorkupfers sehr schwach.

Hiernach ist die Temperatur, die durch das Ueberspringen des Funkens zwischen festen Elektroden hervorgebracht wird, viel höher wie die zwischen flüssigen erzeugte, weil bei ersterer Iod- und Bromkupfer theilweis unzersetzt bleiben, die bei letzterer vollkommen zerstört werden.

Es treten bei diesen Spectren noch neue Linien auf, die weder dem Metall, noch der Gasart angehören, und deren Entstehung und Ursache ich bis jetzt noch nicht nachgeforscht habe, da die Linien meist so unklar waren, daß ein sicheres Resultat aus denselben nicht abgeleitet werden konnte. Schwefelsaures und salpetersaures Kupferoxyd, Iodkupfer, Bromkupfer und Chlorkupfer als feste Salze in verschiedenen Gasarten nach Methode 7 (feste Elektroden) untersucht, verhalten sich wie metallisches Kupfer.

Wismuth zeigt in der Bildung seiner Spectren durchgehend fast dieselben Erscheinungen wie das Kupfer, nur werden die Verbindungen viel leichter zersetzt, indem das Spectrum des Metalles entsteht. Die Spectren des Chlor-, Brom- und Iodwismuths erhält man nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr). Erhitzt man aber das Rohr stark, so werden die Verbindungen schon bei dieser Temperatur auf die angegebene Weise theilweis zerlegt. Das Spectrum eines Wismuthoxydes tritt leicht mit dem der Haloïdsalze zugleich auf, wenn bei letzteren Wasser zugegen ist oder sich in hinreichender Menge bildet. Das Spectrum des Metalles erhält man am besten, wenn man eine beliebige Wismuthverbindung oder das Metall selbst in die reducirende Flamme bei Methode 2 (H oder Gas und O) hineinbringt,

das jenes Oxydes, wenn man bei derselben Methode Wismuth in die stark oxydirende Flamme hält.

Auf welche Weise auch das Spectrum des metallischen Wismuths dargestellt wird, ob durch Elektrizität oder durch Flamme, es ist unter allen Umständen dasselbe.

Fast eben so viel Spectra wie die Kupfer- und Wismuthverbindungen geben die Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums. Dieselben rein darzustellen hat aber viel größere Schwierigkeiten als bei den angeführten Metallen. Das Spectrum des Bariums und Strontiums durch die Flamme habe ich nur nach Methode 2 (H oder Gas und O) bei Anwendung einer sehr geringen Menge von Fluorbarium oder Fluorstrontium rein von andern Verbindungen erhalten. Das Spectrum des Calciums habe ich nie ganz rein von denen des Oxyds oder der Haloidsalze durch die Flamme darstellen können. Nach Methode 7 (feste Elektroden) entsteht das letztere bei Anwendung von Wasserstoffgas und Metall frei von Beimengungen; aber es treten bei dieser hohen Temperatur zu den Linien, die in der Flamme erzeugt werden, noch eine große Anzahl lichtschwächerer hinzu. Es sind die Linien, die nur nach dieser Methode dargestellt werden konnten, in den beigegeführten Spectren nicht gezeichnet.

Das Spectrum des Oxyds habe ich von dem des Metalls beim Barium auf dieselbe Weise befreien können wie beim Wismuth; auch gelang es, wenn ich salpetersauren Baryt mit salpetersaurem Ammoniak oder Iodbarium nach Methode 1 (Docht von Platindrähten) untersuchte, in einzelnen Theilen der Flamme das Spectrum des Bariumoxyds zu erzeugen. Neuerdings wende ich, um auch die Oxydspectra der übrigen alkalischen Erden darzustellen, die freilich meist nur gleichzeitig mit den Spectren ihrer Metalle erhalten werden können, bei Methode 1 eine Mischung von salpetersaurem Ammoniak mit den salpetersauren Salzen oder eine Lösung der Iodverbindungen an; letztere zerlegen sich bei hoher Temperatur und geben die Oxydspectren sehr schön. — Bei diesen 3 Metallen ist es mir gelungen die Spec-

tra der Haloidsalze frei von den Spectren der Oxyde und nur sehr selten gemengt mit denen des Metalles darzustellen. Die Chlorverbindungen sind nach Methode 1 (Docht von Platindrähten) wie früher und nach Methode 3 (H und Cl) untersucht. Zu bemerken ist dabei, daß dieselben in der Chlorwasserstoffflamme selbst durchaus kein Licht geben, sogar dann nicht, wenn die durch den in Luft brennenden Wasserstoff schon verflüchtigte Verbindung in jene Flamme tritt. Es läßt sich diese Erscheinung nur dadurch erklären, daß die Temperatur, die bei der Verbindung von Wasserstoff und Chlor entsteht, nicht genügend hoch ist, um die Chlorverbindungen zum Leuchten zu bringen. Rein erhält man die Spectren dieser Verbindungen, wenn etwas mehr Wasserstoff als zur Verbindung mit Chlor nöthig ist, hinzuströmt, der in Luft verbrennend eine höhere Temperatur erzeugt.

Die Spectren der Bromverbindungen sind nach Methode 4 (Br und H) unter Anwendung von Brommetallen in Lösungen, welche nach Methode 1 in die Flamme geführt wurden, dargestellt.

Die Iodverbindungen werden, wie angeführt, zersetzt; nur das Iodbariumspectrum erhält man, wenn die Iodverbindung in einer Wasserstoffflamme, die viel Ioddämpfe enthält, verflüchtigt wird, freilich nicht rein von dem des Oxyds, so daß man schwächere Linien des Iodbariumspectrums nicht erkennen kann; die aufgezeichneten Linien treten aber mit aller Schärfe auf.

Die Fluorverbindungen sind untersucht nach Methode 2 (H oder Gas und O) bei Anwendung von einem Gemenge der Oxyde mit Fluorwasserstoff-Ammoniak in reichlicher Menge.

Die Schwefelverbindungen dieser Metalle im Spectrum zu erhalten ist nicht möglich, da sämtliche Schwefelverbindungen durchaus nicht flüchtig zu seyn scheinen, was auch für die des Kupfers und Wismuths gilt. Ich habe die Versuche so angestellt, daß ich die Schwefelmetalle in mit Schwefelkohlenstoff gesättigtem Wasserstoff oder in Schwe-



felwasserstoff brachte, welche in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannten (Methode 5). Bei letzteren Versuchen zeigte sich gar kein Spectrum, bei ersteren häufig ein Spectrum, das durch die Zersetzung der Schwefelverbindungen veranlaßt war. Die Spectren der Cyanverbindungen zu erhalten ist mir ebenfalls nicht gelungen; bringt man die Salze der besprochenen Metalle in brennendes Cyan, so bilden sich dieselben Spectren wie in den gewöhnlichen Flammen.

Was die Verbindungen des Bleies, des Goldes, des Eisens und des Mangans betrifft, so ist es mir nur bei einer sehr geringen Anzahl derselben gelungen, Spectra zu erzeugen. Chlorblei, nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) oder essigsaures Bleioxyd nach Methode 2 (H und O) im oxydirenden Theil der Flamme untersucht, geben stets das Spectrum des Oxydes. Durch Chlorblei oder essigsaures Bleioxyd, nach Methode 2 (H und O) im reducirenden Theil der Flamme erhitzt, konnte das Spectrum des Metalls nie rein von dem des Bleioxyds erhalten werden. Auf Methode 8 (flüssige Elektroden) erhält man dieses frei von dem des Oxydes. Die Linien, die bei dieser Methode neu hinzutraten, sind mit dem Buchstaben e in den gezeichneten Spectren bezeichnet; es ist wahrscheinlich, daß dieselben auch im Spectrum des Bleis, das durch die Flamme gebildet wird, enthalten sind, und daß sie nur durch die Helligkeit des Oxydspectrums verdunkelt werden. Bei Anwendung von Methode 3 (H und Cl) bildet sich durch die verschiedensten Bleiverbindungen das Chlorbleispectrum, aber etwas unklar. Iodblei, Bromblei und Fluorblei nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, gaben stets nur das Bleioxydspectrum, das sich dadurch bildete, daß das Blei, das bei hoher Temperatur eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, zu Bleioxyd verbrennt.

Chlorgold, nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, giebt das Spectrum dieser Verbindung; auf keine andere Weise ist es mir gelungen ein Spectrum einer Goldverbindung zu beobachten, weder bei Anwendung von unterschwefligsaurem Goldoxydulsatron noch von



Kaliumgoldjodid oder Kaliumgoldeyanid. Das Spectrum des Goldes selbst ist nach Methode 8 (flüssige Elektroden) bei Anwendung von Goldchlorid dargestellt.

Von den Spectren des Eisens habe ich nur das eines Oxydes und das des Metalls darstellen können. Ersteres entsteht bei Anwendung des Chlorids und des Iodids nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) besonders bei Anwendung von Eisenchlorid sehr deutlich; nach Methode 2 (H oder Gas und O) erhält man dies Spectrum je nachdem man das flüchtige Eisensalz in die reducirende oder oxydirende Flamme bringt, mit dem Spectrum des Eisens zugleich oder ohne dieses. Nach Methode 8 (flüssige Elektroden) bei Anwendung von concentrirter Eisenchloridlösung erhält man das Spectrum des Metalles fast ganz frei von dem dieses Oxydes, vollständig rein erhält man es nur nach Methode 7 (feste Elektroden) durch Anwendung von Eisen und Eisenverbindungen.

Manganchlorür, nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, giebt das Spectrum der Sauerstoffverbindung rein; viel schöner erhält man es zugleich mit dem Spectrum des Metalles nach Methode 2 (H und O). Diefes Spectrum ist durch seine Farbenpracht und die Schärfe seiner Linien wohl das schönste von allen. Als Linie des Metalles kann ich nach dieser Methode nur eine entdecken, weil vielleicht die hellen Theile des Spectrums der Sauerstoffverbindung das des Metalls verdunkeln; nach Methode 8 (flüssige Elektroden) untersucht, geben die Manganverbindungen außerdem noch wenige hellere und mehrere lichtschwache Linien, von denen die hellen gezeichnet sind.

Das Spectrum eines Zinnoxys, das ich nach Methode 2 (H oder Gas und O) bei Anwendung von Zinnoxid und das einer Sauerstoff- oder Chlorverbindung des Chroms bei Anwendung von Chromchlorid nach Methode 8 erhalten, habe ich nicht gezeichnet, da beide zu unklar waren. Die Spectren des metallischen Zinns und Chroms sind dargestellt nach Methode 2 (H oder Gas und O) und Methode 8 (flüssige Elektroden).

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, was ich schon in meiner früheren Abhandlung ausgesprochen habe, *dass jede Verbindung erster Ordnung, die nicht zer-  
setzt und bis zu einer für eine Lichtentwickelung hinrei-  
chenden Temperatur erhitzt wird, ein dieser Verbindung ei-  
gentümliches, von anderen Umständen unabhängiges Spec-  
trum zeigt.*

Die Zersetzung der Verbindungen kann durch die Gase der Flamme, aber auch schon allein durch die hohe Temperatur unabhängig von den Gasen veranlaßt werden, so z. B. wird Chlorwismuth, wenn man seine Lösung an Stelle der Elektroden bei der elektrischen Entladung im Chlorgase anwendet, schon allein durch die hohe Temperatur des elektrischen Funkens zerlegt. Auch dieser Temperatur leisten noch einzelne Verbindungen Widerstand wie z. B. Bromkupfer, Iodkupfer und andere mehr, die das Spectrum des Metalles zugleich mit dem Spectrum der Verbindung zeigen. Wendet man aber statt der Lösungen, die eine Temperaturerniedrigung durch ihre starke Verdampfung veranlassen, die Salze selbst, also feste Elektroden, an, so werden bei der dann höheren Temperatur die meisten Salze zerlegt, wie z. B. diese Kupfersalze, und nur sehr wenige Verbindungen bleiben unzersetzt.

Bei einer grossen Anzahl von Metallen findet nun eine solche Zerlegung schon unter der Temperatur statt, bei der eine Lichterscheinung beobachtet werden kann, bei diesen ist es also auch bis jetzt unmöglich ein directes Spectrum der Verbindungen zu beobachten. Dies ist leider bei der grösseren Zahl der Metalle der Fall, und es wird dadurch eine Vergleichung der Spectra aller Verbindungen bis jetzt zu einer Unmöglichkeit gemacht.

Die Metalle, deren Verbindungen schon bei einer so niedrigen Temperatur zerlegt werden und daher nur das Spectrum des Metalles selbst geben, sind Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Zink, Cadmium, Silber und Quecksilber. Kalium, Natrium<sup>1)</sup>, Lithium als Metalle, Cyanver-

1) Helligkeiten ohne jede Schattirung, wie solche in dem Natrium- und dem Kaliumspectrum entstehen, und die ich nur in der Flamme befind-

bindungen oder Chlorverbindungen nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) oder nach Methode 2 (H und O) untersucht, geben besonders in den nach ersterer Methode erzeugten Spectren mehrere Linien zu den schon von anderen Beobachtern gezeichneten.

Ferner erhält man nach Methode 2 (H und O) die Spectra von Magnesium, Zink, Kadmium, Silber, Quecksilber bei Anwendung von Chlormagnesium-Chlorwasserstoffammoniak, von Chlorzink, von kohlensaurem Kadmiumoxyd, von Cyansilber und von Cyanquecksilber; bei Anwendung von andern Quecksilberverbindungen, wie Chlor- und Schwefelquecksilber lassen sich bei dieser Methode keine Linien bemerken. Bei der Verbrennung des Magnesiums erhält man dasselbe Spectrum wie bei der angeführten Methode.

Nach Methode 8 (flüssige Elektroden) kann man sich ebenfalls diese Spectra mehr oder weniger gut bei Anwendung von verschiedenen Lösungen verschaffen. Es treten häufig bei den nach dieser Methode erhaltenen Spectren noch andere Linien hinzu, die aber meist viel lichtschwächer sind als die durch die Flamme gebildeten. Wenn Zink in Iod verbrennt, läßt sich nur Helligkeit im Spectrum bemerken, die wohl durch glühende Iodzinktheilchen veranlaßt ist.

Dafs in Wirklichkeit bei den Natriumverbindungen das Metall das Spectrum giebt; habe ich schon in der erwähnten früheren Abhandlung gezeigt. Dasselbe habe ich jetzt gefunden, indem ich dieses Spectrum bei Anwendung des Metalls nach Methode 7 (feste Elektroden) beim Abschlufs von Sauerstoff erhielt. Dafs das bei den Verbindungen des Magnesiums, Zinks, Kadmiums, Silbers und Quecksilbers gefundene Spectrum jedesmal das Spectrum des Metalles selbst ist, habe ich auf dieselbe Art nachgewiesen<sup>1)</sup>.

lichen, glühenden festen Theilchen zuschreiben konnte, habe ich in den gezeichneten Spectren nicht berücksichtigt.

- 1) Ein Einwand, der mir nach Veröffentlichung meiner früheren Abhandlung von einem englischen Blatt (*The Photographic News*) gemacht worden ist, dafs nämlich Spectren durch Verflüchtigung von kohlenau-

Aus der Thatsache, daß das Metall in den Natriumverbindungen das Spectrum giebt, glaubte ich in der genannten Abhandlung die Vermuthung aussprechen zu dürfen, daß in den Sauerstoffverbindungen des Bariums, Strontiums, Calciums das Spectrum ebenfalls durch die Metalle selbst veranlaßt ist; es hat sich, wie ich schon angeführt habe, diese Vermuthung nicht bewahrheitet, indem ein jedes dieser Spectra zusammengesetzt ist aus dem Spectrum des Metalles und dem des Oxydes.

In selbiger Abhandlung habe ich durch den Versuch, daß, wenn man Chlorkaliumlösung mit viel Salmiak in eine Flamme bringt, kein Kaliumspectrum zu erkennen ist, gezeigt, daß unter Umständen Metallverbindungen erster Ordnung, auch selbst wenn sie flüchtig sind, keine Spectra geben können. Diefes wird dadurch bestätigt, daß selbst die gelbe Farbe der Natriumflamme beinahe verschwindet, wenn man eine Flamme, die Natrium enthält, über stark verdampfenden Salmiak bringt, ferner dadurch, daß, wenn man beliebige Natrium-, Lithium- und Kaliumverbindungen nach Methode 3 (H und Cl) untersucht, nicht einmal eine Färbung der Flamme, noch viel weniger ein Spectrum entsteht. Aehnliches ist der Fall, wenn man die Verbindungen der Alkalien in brennendem Schwefelwasserstoffgase verflüchtigt; man kann deutlich bemerken, daß der innere Flammenkegel vollständig seine Farbe behält, wenn diese Verbindungen sich in ihn verflüchtigen, daß aber in dem äußeren Kegel, wo der Schwefel schon verbrannt ist, eine schwache Färbung entsteht. Selbst Metalle können unter Umständen beim Verflüchtigen in der Flamme kein Spectrum zeigen, so z. B. das Quecksilber, wenn man beliebige Verbindungen desselben mit Ausnahme von Cyanverbindungen oder das Metall selbst nach Methode 1 (Docht von Platindrähten), 2 (H oder Gas und O) oder nach Methode 6 (Ver-

rem Natron, Chlornatrium usw., die in glühende Röhren gebracht sind, deswegen nicht hätten entstehen können, weil die Temperatur zu niedrig zur Verflüchtigung dieser Salze gewesen sey, ist nicht stichhaltig, da ich die Dämpfe selbst habe beobachten können.

flüchtigung im Glasrohr) untersucht. Werden die Quecksilberverbindungen höher erhitzt, z. B. durch den elektrischen Funken, oder wird die Cyanverbindung nach Methode 2 (H oder Gas und O) untersucht, so erhält man das Spectrum sehr deutlich.

Nickel, Kobalt und Aluminium nach Methode 2 (H und O) und Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) in den verschiedensten Verbindungen untersucht, gaben keine erkennbaren Spectren; ebenso verhielten sich die Verbindungen von Titan, Wolfram, Vanadin, Molybdän, Uran, Platin und Palladium nach Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) und nach anderen Methoden untersucht. Beim Verbrennen des Aluminiums in Brom liefs sich wie beim Verbrennen des Zinks in Iod nur eine continuirliche Helligkeit bemerken. Arsenik und Antimon nach Methode 3 (H und Cl) bei Anwendung der Chlorverbindungen und nach Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) in andern Verbindungen und als Metall untersucht, zeigten eine Helligkeit ohne hellere oder dunklere Stellen im Spectrum. Nach Methode 7 (feste Elektroden) liefsen sich bei allen aufgeführten Metallen, die ich so untersucht habe, Linien erkennen. Die noch selteneren Metalle und ihre Verbindungen habe ich nicht untersucht.

Aus den Zersetzungen, die nach diesen Untersuchungen in der Flamme vor sich gehen, würde folgen, dafs, wenn man z. B. metallisches Kupfer mit Kochsalz erhitzt, das Chlor, welches durch die Zersetzung des Kochsalzes bei hoher Temperatur frei wird, sich mit dem Kupfer verbindet und ein Chlorkupfer-Spectrum giebt, da Chlorkupfer bei dieser Temperatur nicht zersetzt wird; und ferner, dafs, wenn man Kupferoxyd mit Kochsalz mengt, das freie Chlor ebenfalls sich theilweise mit dem Kupfer verbinden würde, da Kupferoxydsalze nach Methode 3 (H und Cl) untersucht, das Chlorkupferspectrum geben. Diese Zersetzungen finden in der That statt. Nimmt man z. B. Kochsalz, schmilzt dieses auf einem blanken Kupferblech, so bemerkt man bei höherer Temperatur, dafs das blanke Kupferblech angegrif-

fen wird, und erhitzt man es stärker, so beobachtet man leicht das Chlorkupfer in der Flamme durch den Spectralapparat.

Durch die Spectra kann man auf diese Weise die chemischen Vorgänge bei hohen Temperaturen studiren. Das schönste Mittel dazu giebt uns das Sonnenlicht an die Hand; für Verbindungen, die ein mehr continuirliches Spectrum haben, würde ein solches Studium schwieriger seyn, für die Haloïdsalze des Bariums, Strontiums und Calciums aber sehr leicht. Ich gedenke in der nächsten Zeit derartige Vergleiche anzustellen.

Es lassen sich auch durch diese Zersetzungen auf interessante Weise, wie ich dies schon in meiner früheren Abhandlung vermuthete, die Temperaturen vergleichen, welche zu Lichtentwickelungen verschiedener Art Veranlassung geben, so z. B. die Temperatur elektrischer Entladungen mit der Temperatur des Lichtes, das man durch Verbrennung erhält, oder mit der des Sonnenlichtes. Es geht aus den angeführten Versuchen, namentlich aus den mit Kupferverbindungen angestellten, hervor, dass die elektrischen Funken eine niedrigere Temperatur haben, wenn sie von flüssigen Elektroden kommen, dass diese Temperatur ungefähr der des Knallgasgebläses entspricht, dass aber die Temperatur, die beim Ueberspringen der Funken zwischen festen Elektroden entsteht, viel höher ist als die irgend einer Flamme.

Die Spectren der Metalloïde und ihrer Verbindungen unter einander sind wenig zahlreich.

Die Spectra von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor entstehen nur durch den elektrischen Funken; sie sind bekannt, ebenso die von Iod und Brom, welche durch den elektrischen Funken oder durch Absorption von weissem Lichte dargestellt werden können.

Untersucht man Iod nach Methode 6 (Verflüchtigung in Glasrohre), so erhält man das gezeichnete Spectrum; verflüchtigt man dabei sehr viel Iod, so entsteht das Absorptionsspectrum. Auf diese Erscheinungen werde ich später

noch zurückkommen. Ein Spectrum von Chlor oder Brom auf eine ähnliche Methode darzustellen ist mir nicht gelungen, selbst nicht beim Brom, wenn Wasserstoff, in dem Bromdämpfe verflüchtigt waren, in Sauerstoff verbrannte; es liefs sich hierbei nur eine continuirliche Helligkeit beobachten.

Das Spectrum des Schwefels ist nach Methode 7 (feste Elektroden), die von Selen und Tellur sind nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) dargestellt.

Das Phosphorspectrum, erhalten nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr), ist nur sichtbar, wenn sehr viel Wasserstoff mit Spuren von Phosphor verbrennt; es bildet sich, wenn mehr Phosphor angewendet wird, viel Phosphorsäure, die sich als glühender fester Körper ausscheidet und wie alle solche Körper ein continuirliches Spectrum giebt, welches durch seine Helligkeit das Spectrum des Phosphors verdeckt. Ueber die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff im Vergleich mit der des Phosphors zu diesem Körper bei hohen Temperaturen giebt dieser Versuch Aufschluss, indem zuerst der Phosphor, wahrscheinlich zu phosphoriger Säure mit grüner Farbe, später das Wasserstoffgas zu Wasser und die phosphorige Säure zu Phosphorsäure verbrennt.

Kohlenstoffverbindungen nach Methode 5 (Verbrennen von Gasarten) und 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, geben je nach der Natur des mit dem Kohlenstoff verbundenen Körpers verschiedene Spectren. Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenstoffe zeigen stets das bekannte Spectrum der Leuchtgasflammen, es rührt dies also vom Kohlenstoff als solchem her; bei Methode 7 (feste Elektroden) beobachtet man zugleich das Spectrum des Wasserstoffs und meist eine Abscheidung von Kohle. Ist die Kohle aber mit Sauerstoff oder Schwefel verbunden, wie im Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff, so zeigt sich beim Verbrennen eine continuirliche Helligkeit, in der es mir nicht gelungen ist, dunklere oder hellere Linien zu entdecken. Das Metalloid, das mit dem Kohlenstoff verbunden ist, so



z. B. Chlor, Brom, Iod und Schwefel, lässt sich nach den Methoden 1 bis 6 untersucht in der Verbindung mit sehr wenig Ausnahmen nie durch das Spectrum erkennen; bei Stickstoff ist dies nicht der Fall, man kann ihn, wenn die Verbindung nicht sehr reich an Sauerstoff ist, durch die Bildung von einem Spectrum des Ammoniaks erkennen.

Die Spectren von Kiesel und Fluor habe ich erhalten, indem ich in Kieselfluorwasserstoffgas und in Fluorwasserstoffgas die elektrische Entladung vornahm. Das Spectrum des Fluors, das ich mit dem des Wasserstoffs allein erhielt, wurde von dem des Fluorkiesels abgezogen und so das letztere erkannt. Es bestehen beide Spectren aus einzelnen Linien. Diese Spectra wie die übrigen, die nur entstehen durch Überspringen der Funken von trocknen Elektroden, habe ich nicht gezeichnet. Kiesel und Fluor nach Methode 5 (Verbrennen von Gasen) bei Anwendung von Fluorkiesel mit Wasserstoff untersucht, giebt nur Helligkeit in der sich keine Schattirungen erkennen lassen.

Das Spectrum des Bors unter Anwendung von Borsäure ist nach Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) und 8 (flüssige Elektroden) und unter Anwendung von Fluorbor nach Methode 7 dargestellt; in beiden Fällen erhielt ich das nämliche Spectrum.

Spectren der Verbindungen der Metalloide untereinander konnte ich nur in geringer Zahl beobachten. Die meisten Verbindungen geben ein Spectrum, das man, wegen der geringen Lichtintensität nicht untersuchen kann, so z. B. Wasser und Chlorwasserstoff, andere geben ein continuirliches, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelstickstoff, Kohlenoxyd. Es ist mir nie gelungen, in den Spectren dieser Verbindungen dunkle oder helle Linien zu erkennen. Unter den Verbindungen der Metalloide untereinander habe ich nur von Cyan und Ammoniak Spectren erkennen können; das erste ist bereits bekannt, jedoch nicht ganz rein; man hat die Linien des Kohlenstoffspectrums, die durch die Zersetzung des Cyans bei der Verbrennung im Sauerstoff entstehen, zum Cyanspec-



trum gerechnet; das Spectrum des Ammoniaks ist neuerdings, während meiner Arbeit von Hrn. Dibbits gezeichnet. — Es ist interessant, bei beiden Verbindungen die Eigenschaften der ihnen ähnlichen einfachen Körper in den Spectren wieder zu erkennen. Während das Ammoniak in den Spectren seiner Verbindungen stets mit mehr oder weniger Intensität entsteht, sich also wie die Metalle verhält, so verliert das Cyan, wie Iod, Brom usw. in den Verbindungen die Eigenschaft ein Spectrum zu erzeugen, demgemäß geben Cyanwasserstoff, Schwefelcyan, Cyansäure usw. kein erkennbares Spectrum.

Das Spectrum des Ammoniaks ist nach Methode 5 (Verbrennen von Gasarten) bei Anwendung von Sauerstoff am besten zu zeichnen; lichtschwächer erhält man es nach Methode 6 (Verdampfen im Glasrohr) aus Ammoniakverbindungen oder am besten aus Harnstoff.

Interessant ist die Zerlegung und Bildung des Cyans bei hoher Temperatur, welche man durch die Spectra leicht verfolgen kann. Lässt man nämlich in Cyangas die elektrische Entladung vor sich gehen, so wird das Cyan, indem sich ganz dichte Kohle in eigenthümlichen Curven absondert, zerlegt; setzt man aber viel Kohlenoxydgas hinzu, so bleibt es unzersetzt. Lässt man kurze Zeit durch Luft, die einen Kohlenwasserstoff enthält, den elektrischen Funken schlagen, so bildet sich Cyan. Es wird also bei derselben Temperatur diese Verbindung zerstört und gebildet.

Bringt man zum brennenden Cyangas Wasserstoff, so bemerkt man sogleich eine Farbenveränderung in der Flamme, und es lässt sich durch das Spectrum die Bildung von Ammoniak nachweisen. Bringt man Kohlenoxydgas zum Cyan, so geht, wie schon angeführt, keine Veränderung vor sich. Es hat also bei der hohen Temperatur Wasserstoff größere Verwandtschaft zum Stickstoff als Kohlenstoff.

Untersucht sind ferner noch von den Verbindungen der Metalloide nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) oder Methode 5 (Verbrennen von Gasen) Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlorschwefel

Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid und ferner mit Chlor gemengt Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; ich erhielt bei all diesen Körpern nur Helligkeiten ohne Schattirungen. Durch Zersetzung der Verbindungen geben selenige Säure und Selensäure das Selenpectrum und Chlorjod das Iodpectrum.

Wenn man die Spectra unter einander vergleicht, so findet man, daß die Metallspectren aus einzelnen scharfen hellen Linien bestehen, daß die der Verbindungen derselben mit Metalloiden, ausgenommen die Haloïdsalze des Calciums, Strontiums und Bariums, deren Spectren aus einzelnen Linien bestehen, aus breiten Helligkeiten mit schmalen dunklen Linien zusammengesetzt sind, die in bestimmten Entfernungen wiederkehren.

Vermöge jener Eigenschaft lassen sich die Spectren der Haloïdverbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums leicht mit einander vergleichen, und auf den ersten Blick bemerkt man, daß einzelne charakteristische Linien in den Spectren eines und desselben Metalls wiederkehren, die je nach den Salzbildnern mehr oder weniger von einander entfernt sind, wodurch man leicht das Metall in den Spectren seiner Verbindungen erkennen kann. Eine Ausnahme davon machen die Fluorverbindungen.

Untersucht man diese Erscheinung bei den Bariumverbindungen nach den gezeichneten Spectren genauer, so findet man, daß die Entfernungen der zwei scharf hervortretenden Linien in den verschiedenen Spectren sich zu einander verhalten wie die Atomgewichte dieser Verbindungen. — Es giebt dieß Verhalten zu weiteren interessanten Folgerungen Veranlassung; so lassen sich aus einer beobachteten Entfernung von solchen Linien die Entfernungen der entsprechenden Linien in den Spectren der andern Verbindungen des Bariums berechnen. Ferner läßt sich aus der Entfernung und einem bekannten Atomgewicht das der andern Verbindungen bestimmen.

Geht man von den Chlorbariumlinien, die man sich am bequemsten verschaffen kann, aus, und stellt man aus den

Atomgewichten der Verbindungen und der Entfernung der Hauptlinien des Chlorbariumspectrum, welche durch 3,9 Grade der Scala ausgedrückt wird, die Gleichung für die Entfernung der Linien im Spectrum des Iodbariums auf, so lautet diese, das Atomgewicht für Iodbarium = 195,5, das für Chlorbarium = 104 gesetzt:  $\frac{3,9}{x} = \frac{104}{195,5}$ , daraus  $x = 7,3$  nach der Zeichnung 7,3.

Wie sich diese Gleichungen für die Linien von Iodbarium aus denen des Chlorbariums aufstellen lassen, so lautet für Brombarium, dessen Atomgewicht 148,5 ist, die Gleichung  $\frac{3,9}{x} = \frac{104}{148,5}$ ; daraus  $x = 5,5$ , nach der Zeichnung 5,2.

Die Atomgewichte der besprochenen Bariumverbindungen lassen sich aus den Spectren selbstverständlich ebenso berechnen, wie aus den Atomgewichten die Spectra. — Andere Gleichungen lassen sich aus den angeführten ebenfalls entwickeln, die die Beziehungen von Brombarium zu Iodbarium ausdrücken.

Wie die starken Linien könnte man auch die schwächeren der Chlor- und Brombariumspectrum vergleichen; diese waren aber beim Iodbarium nicht zu zeichnen und hatten bei dem Brom- und Chlorbarium nicht die nöthige Schärfe und Deutlichkeit, um daraus Berechnungen aufzustellen.

In den Spectren derjenigen Haloïdsalze des Bariums, deren Licht aus stärker gebrochenen Strahlen besteht, sind die Entfernungen der einzelnen Linien von einander geringer als in jedem Haloïdsalzspectrum, dessen entsprechende Linien durch Licht von größerer Wellenlänge hervorgebracht werden. Es ist mir gelungen auch für diese Beziehung einen Ausdruck zu finden.

Es verhält sich nämlich die Entfernung der stärker gebrochenen hellen Linie des Chlorbariums von einem bestimmten Punkte der Scala zu der Entfernung der andern hellen Linie dieses Spectrum von demselben Punkte, wie sich in den Spectren des Iod- und des Brombariums die entsprechenden Entfernungen von demselben Ausgangspunkte

verhalten. Um nun diesen Ausgangspunkt zu finden, dessen Entfernung von der am stärksten gebrochenen Linie des Chlorbariumspectrum durch  $y$  bezeichnet wurde, stellte ich aus den Spectren des Chlorbariums und Brombariums folgende Gleichung auf, in welcher die Einheit ein Grad der Scala ist:

$$\frac{\text{die Entfernung der ersten Chlorbariumlinie}}{\text{die Entfernung der zweiten Chlorbariumlinie}} = \frac{y}{y + 3,9} =$$

$$\frac{\text{die Entfernung der ersten Brombariumlinie}}{\text{die Entfernung der zweiten Brombariumlinie}} = \frac{y + 3}{y + 8,2}$$

daraus ist  $y = 9,0$ .

Aus den Spectren des Chlorbariums und Iodbariums ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{y}{y + 3,9} = \frac{y + 9}{y + 16,5}, \text{ daraus } y = 9,5$$

aus denen des Brombariums und Iodbariums

$$\frac{y + 9}{y + 16,5} = \frac{y + 3}{y + 8,2}, \text{ daraus } y = 10,5.$$

Es ergibt sich aus den obigen Gleichungen für die Lage des gemeinsamen Ausgangspunktes  $96,1 - y$ , d. h.  $96,1 - 9,7 = 86,4$  Grad ').

Aus diesen Gleichungen und den vorhergehenden folgt, daß, wenn man zwei Spectren der Chlor-, Brom- oder Iodverbindungen des Bariums kennt, man aus diesen durch die ersteren Gleichungen die Entfernung der Hauptlinien von einander im Spectrum der dritten Verbindung berechnen kann. Aus den letzten Gleichungen, welche den Ausgangspunkt ergeben haben, berechnet man die Lage dieser Linien.

Für Fluorbarium lassen sich diese Beziehungen nicht aufstellen.

Vergleicht man die Spectra der Haloïdverbindungen des Calciums, die meist aus drei hellen Linien bestehen, von denen zwei sehr nahe an einander, die dritte aber et-

- 1) Die Ausgangslinien habe ich in den Spectren der Metalle mit den Buchstaben  $\alpha$  bezeichnet.

was entfernter liegt, mit dem Atomgewichte dieser Verbindungen, so findet man, daß die *Entfernungen der entsprechenden Linien von einander den Atomgewichten umgekehrt proportional sind.*

Wenn man für das Atomgewicht von Iodcalcium 147, von Bromcalcium 100 und von Chlорcalcium 55,5 setzt, ergibt sich zur Berechnung der Entfernung der am meisten von einander abstehenden Linien des Bromcalciums, die ich mit  $x$  bezeichne, aus der Entfernung der Chlорcalciumlinien, die für letztere Verbindung nach der Beobachtung  $= 6$  ist, folgende Gleichung:

$$\frac{x}{6,5} = \frac{55,5}{100}; \text{ daraus } x = 3,6.$$

Nach der Zeichnung des Bromcalciumspectrums ergibt sich dasselbe Resultat:  $x = 3,6$ .

Aus der beobachteten Lage der Linien der beiden Verbindungen ist die Gleichung für den Ausgangspunkt der Spectren der Calciumverbindungen, in welcher  $y$  die Entfernung der am wenigsten gebrochenen Linien des Chlорcalciumspectrums von dem Ausgangspunkte bezeichnet, der hier dem in den Spectren der Bariumverbindungen gefundenen Ausgangspunkte entgegengesetzt ist, wenn man den Berechnungen beim Barium analog verfährt, folgende:

$$\begin{array}{rcl} \text{die Entfernung der ersten Chlорcalciumlinie} & y & \\ \text{die Entfernung der zweiten Chlорcalciumlinie} & y+6,5 & \\ \hline \text{die Entfernung der ersten Bromcalciumlinie} & y-1,2 & \\ \text{die Entfernung der zweiten Bromcalciumlinie} & y+2,2 & \end{array}$$

$$\text{daraus } y = 2,6.$$

Der Ausgangspunkt liegt danach bei 129,8 der Eintheilung.

Beim Iodcalcium ist es mir, wie angeführt, nicht gelungen, ein Spectrum zu beobachten; ich werde dies aus der Entfernung der Hauptlinien des Chlорcalciums und aus den Atomgewichten berechnen, indem ich den gefundenen Ausgangspunkt zu Grunde lege; es ergibt sich danach die Gleichung für die beiden Linien des Iodcalciums, welche den größten Abstand haben:

Die Gleichung für die Stellung der Linien des Iodcalciums lautet, wenn die Entfernung von der dem Ausgangspunkte zunächst liegenden Linie von letzterem  $= y$  gesetzt wird:

$$\frac{6,5}{x} = \frac{55,5}{147}, \text{ daraus } x = 2,5.$$

Entfernung der ersten Chlorcalciumlinie vom Ausgangspunkt	2,5	Entfernung der zweiten Chlorcalciumlinie vom Ausgangspunkt	9
Entfernung der ersten Iodcalciumlinie etc.	$y$	Entfernung der zweiten Iodcalciumlinie etc.	$y + 2,5$

daraus  $y = 1$ .

Es würde daher die erste Iodcalciumlinie bei dem Theilstrich 128,8 und die andern bei 126,3 liegen. Die Lage der dritten Linie dicht bei 128,8 könnte man gleich unmittelbar aus der Lage der ihr entsprechenden im Chlorcalciumspectrum bestimmen; sie müßte danach bei 128,6 liegen.

Es stimmen die Beobachtungen des Fluorcalciumspectrums nicht mit den Berechnungen überein. Nach der Berechnung aus denselben Gleichungen wie beim Iodcalcium würde z. B. die Entfernung der beiden äußersten Fluorcalciumlinien 9 Grade betragen, während sie nach der Beobachtung 22 Grad beträgt. Nach der Berechnung aus den andern Gleichungen müßten diese Linien ungefähr bei 117 und 126 liegen; sie liegen dagegen in dem beobachteten Spectrum bei 102 und 124.

In den Spectren der Haloïdsalze des Strontiums zeigt sich dasselbe Verhalten wie in denen des Calciums.

Berechnet man aus der Entfernung der äußersten scharfen Linien des Bromstrontiums die der entsprechenden Linien vom Iodstrontium bei Atomgewichten des Chlorstrontiums von 79,6 des Bromstrontiums von 123,8 und bei der Entfernung dieser Bromstrontiumlinien von einander von 6,5, so lautet die Gleichung:

$$\frac{6,5}{x} = \frac{79,6}{123,8}, \text{ daraus } x = 10,1,$$

nach der Zeichnung ebenfalls  $x = 10$ .

Aus beiden Spectren den Ausgangspunkt berechnet giebt, wenn man ebenso wie beim Calcium verfährt, folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Entfernung der ersten Chlorstrontiumlinie von dem Ausgangspunkt}}{\text{Entfernung der ersten Bromstrontiumlinie etc. etc.}} = \frac{y+0,5}{y} = \frac{\text{Entfernung der zweiten Chlorstrontiumlinie von dem Ausgangspunkt}}{\text{Entfernung der zweiten Bromstrontiumlinie etc. etc.}} = \frac{y+10,5}{y+6,5}$$

daraus  $y = 0,9$ .

Der Ausgangspunkt liegt danach beim Theilstrich 138,4.

Wenn man ebenso wie bei den Calciumverbindungen die Entfernung der Linien im Spectrum des Fluorstrontiums aus dem Bromstrontium berechnet, erhält man die Gleichung:

$$\frac{x}{6,5} = \frac{123,8}{62,8}, \text{ daraus } x = 12,8.$$

Nach der Beobachtung  $x = 18$ . Es stimmt diese Beobachtung also ebenso wie bei dem Fluorcalcium und Fluorbarium nicht mit der Berechnung überein.

Das Iodstrontiumspectrum habe ich wie das vom Iodcalcium nicht beobachten können. Nach folgenden Gleichungen, die ebenso wie beim Barium aufgestellt sind, ist es berechnet.

$$\frac{x}{6,5} = \frac{123,8}{170,8}, \text{ daraus } x = 4,7.$$

Aus den Entfernungen und der Lage des Ausgangspunktes ergibt sich für die Stellung der Linien für Iodstrontium folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Entfernung der ersten Bromstrontiumlinie von dem Ausgangspunkt}}{\text{Entfernung der ersten Iodstrontiumlinie von dem Ausgangspunkt}} = \frac{1}{y} = \frac{\text{Entfernung der zweiten Bromstrontiumlinie von dem Ausgangspunkt}}{\text{Entfernung der zweiten Iodstrontiumlinie von dem Ausgangspunkt}} = \frac{7}{y+4,7}$$

daraus  $y = 0,67$ .

Es liegt daher die erste Linie vom Iodstrontium beim Theilstrich 137,3 und die andere bei 132,6. Die Lage der übrigen hellen Linien des Iodstrontiums, die zwischen diesen beiden liegen, ist auf dieselbe Weise berechnet.

Es folgt somit für die Haloidverbindungen des Bariums mit Ausnahme des Fluorbariums, daß die Entfernungen der



*sich entsprechenden Linien in ihren Spectren direct proportional dem Atomgewichte, und für die Haloïdverbindungen des Calciums und Strontiums mit Ausnahme der Fluorverbindungen, daß sie umgekehrt proportional dem Atomgewichte sind, und ferner, daß das Verhältniß der dem Ausgangspunkte näher stehenden Linie von diesem zu der Entfernung der weiter stehenden für die Haloïdverbindungen des Bariums, Strontiums und Calciums für dasselbe Metall stets das gleiche ist. Auch hier sind wieder die Fluorverbindungen auszunehmen.*

Ich hoffe, daß es mir später gelingen wird, den Grund für dies abweichende Verhalten der Fluorverbindungen aufzufinden.

Für die Bedeutung des Ausgangspunktes in diesen Spectren scheint mir die Thatsache von Wichtigkeit zu seyn, daß ich nahe an der Stelle desselben beim Barium im Spectrum des Metalles eine deutliche Linie beobachten konnte. Diese Linie wird nur sichtbar durch Methode 6 und 7 (Elektricität) oder dadurch, daß man Bariumverbindungen in die Flamme von in Sauerstoff brennendem Cyan bringt.

Ein ähnliches Verhalten wie bei den Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen liefs sich bei andern Metallen nicht auffinden; Aehnlichkeit in den Spectren der Verbindungen eines Metalles erkennt man leicht beim Kupfer, z. B. in dem violetten Theil des Brom- und Chlorkupferspectrums und im grünen Theil des Chlor-, Brom- und Iodkupferspectrums; es hat sich aber keine Beziehung zwischen diesen Spectren und den andern Eigenschaften der Verbindungen auffinden lassen. —

Wie Aehnlichkeiten zwischen einzelnen Verbindungen eines Metalles in den Spectren existiren, so sind solche auch zwischen Verbindungen von verschiedenen Metallen mit Sauerstoff vorhanden. Am auffallendsten ist die Aehnlichkeit zwischen den Spectren von Kalkerde und Strontianerde; die einzelnen Theile der Spectren entsprechen sich, nur ist das Kalkerdespectrum weiter ausgedehnt wie das der Strontianerde.



Die Spectren von Baryt und Bleioxyd sind einander ebenfalls in einzelnen Theilen außerordentlich ähnlich. Es läßt sich diese Aehnlichkeit in den Zeichnungen schlecht ausdrücken, während dieselbe bei der Anschauung sehr auffällig ist.

Beziehungen zwischen den Spectren dieser Verbindungen und den Atomgewichten habe ich bis jetzt nicht auffinden können, es ist aber wohl zu erwarten, daß derartige Beziehungen existiren.

Eigenschaften der Spectren der Metalle, die einen Zusammenhang der Metalle unter einander erkennen lassen, habe ich nicht gefunden; es scheint die Aehnlichkeit einzelner solcher Spectren bei den ähnlichen Eigenschaften der Metalle selbst auf einen solchen Zusammenhang hinzuweisen, so ist z. B. das Spectrum des Zinks dem des Cadmiums sehr ähnlich.

Die Metalloide zeigen dieselben mit regelmäßigen Schattirungen versehenen Spectren wie die Metalloxyde, und vergleicht man z. B. das Spectrum der Sauerstoffverbindung des Wismuths mit dem nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) erhaltenen Spectrum des Iods, so findet man eine Aehnlichkeit, die derjenigen entspricht, auf welche ich als zwischen dem Spectrum des Bleioxyds und dem des Bariumoxyds bestehend, aufmerksam gemacht habe. Die Oxyde dieser beiden Metalle werden durch hohe Temperatur zerlegt und zeigen einzelne Linien als Spectren. Auch das Iod zeigt bei hoher Temperatur, nach Methode 7 (feste Elektroden) untersucht, ein ganz anderes Spectrum, bestehend aus einzelnen Linien, ähnlich wie die Spectren, die durch hohe Temperatur aus den beiden genannten Metalloxyden entstehen, und vielleicht könnte man aus der Erscheinung, daß das Iod zwei Spectra zeigt, bei der Aehnlichkeit derselben mit den Spectren der Metalloxyde und denen der Metalle und aus dem analogen Verhalten des Iods mit ersteren bei höherer Temperatur die Vermuthung aussprechen, daß das gewöhnliche Iod ein zusammengesetzter Körper ist.

Man müßte danach auch das Iod bei gewöhnlicher Temperatur und das Iod bei der Temperatur der Wasserstoffflamme als zwei verschiedene Verbindungen auffassen, weil das Spectrum des Iods, bei gewöhnlicher Temperatur gebildet, ein anderes ist als das durch die Wasserstoffflamme erzeugte. Eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem Iod kann in dieser Flamme nicht die Ursache desselben seyn, weil man dasselbe Spectrum erhält, wenn Iod sich in einer Kohlenoxydflamme befindet; eine Oxydation des Iods bei dieser Temperatur wäre wohl schwerlich bei der leichten Zersetzbarkeit der Sauerstoffverbindungen dieses Körpers anzunehmen.

Ähnliche Spectra wie beim Iod habe ich beim Chlor und Brom durch die Flamme nicht auffinden können. Auch Brom müßte man, wenn man die vorhergehende Vermuthung für richtig hält, als einen zusammengesetzten Körper betrachten, da es zwei Spectra hat, das eine durch Absorption gebildet, das andere durch den elektrischen Funken erzeugt.

Vergleicht man die Spectra der Metalloide, die durch die Flamme gebildet werden, von Selen, Tellur, Phosphor und die durch den elektrischen Funken bei schwächeren Entladungen entstehenden von Schwefel und Stickstoff mit dem Flammenspectrum des Iods, so findet man, daß alle diese Metalloide in ihren Spectren den Charakter dieses Iodspectrums haben, und also, wenn sich die oben ausgesprochene Vermuthung bestätigt, zusammengesetzte Körper seyn würden.

Bei der Vergleichung dieser Spectren findet man noch mehrere eigenthümliche Beziehungen, so z. B. scheint in dem deutlicher ausgeprägten Theile des Schwefel- und Selenpectrums sich die Anzahl der Helligkeiten zu einander umgekehrt wie die Atomgewichte zu verhalten; es scheint hier also eine ähnliche Beziehung statt zu finden wie in den Spectren der Haloidverbindungen des Bariums. Ich muß hier indess hinzufügen, daß das Spectrum des Schwefels, ebenso wie das des Tellurs nach den von mir bisher angewendeten Methoden nicht in derselben Deutlichkeit er-

halten werden konnte, in der sich die Spectren der übrigen Körper zeigten.

Die Mittheilungen über den Zusammenhang der Spectren unter einander und mit den Atomgewichten können nur als vorläufige betrachtet werden. Mit genaueren Apparaten werde ich die Untersuchungen fortsetzen und seiner Zeit Weiteres veröffentlichen.

### Nachtrag.

Zum Schluss werde ich noch einige Beobachtungen anführen, die sich auf Bildung der Spectra gebenden Flammen beziehen.

Die Spectra gebenden Flammen werden in den meisten Fällen durch leuchtende Gase der verflüchtigten Körper erzeugt, so z. B. beim brennenden Cyan und bei den Metallen und Metallverbindungen, die in die Flamme gebracht werden.

Sind die Körper in grosser Quantität in der Flamme enthalten, so dass sie sich nicht vollständig verflüchtigen können, oder sind sie überhaupt nicht flüchtig, so werden sie weisglühend und geben das Spectrum aller glühenden Körper, das heisst ein vollständig continuirliches ohne dunkle oder helle Linien. Ersteres ist z. B. der Fall, wenn man nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) Phosphor untersucht und diesen etwas stärker erwärmt; für letzteres giebt der sich aus den Kohlenwasserstoffflammen ausscheidende Kohlenstoff das beste Beispiel.

Hat ein solcher Körper, den man im Ueberschuss in die Flamme bringt, und der deshalb nicht hinreichend verdampft, im Spectrum nur wenige Linien, so dass auch sonst leicht ein Absorptionsspectrum desselben erhalten werden kann, so erhält man, da in der Mitte ein hellleuchtender Körper und ringsherum die Dämpfe desselben Körpers sich befinden, das Absorptionsspectrum dieser Substanz. Diefs findet statt, wenn man Natrium verbrennt oder viel Natrium in einer Wasserstofflamme verflüchtigt. Am besten kann man diese Erscheinung studiren, wenn man in eine Wasserstofflamme

mehr oder weniger Iod hineinbringt. Befindet sich wenig Iod darin, so erhält man das von mir gefundene neue Spectrum, ist aber sehr viel Iod in der Flamme, so erhält man das Absorptionsspectrum des Iods. Die Mitte der Flamme ist weifsglühend, das weifse Licht muß durch Ioddämpfe hindurchgehen, und diese absorbiren einen Theil desselben, wie dies der Fall ist, wenn man durch Ioddämpfe das Kerzenlicht beobachtet.

Nicht jeder flüchtige Körper, den man in die Flamme bringt, giebt ein Spectrum; es ist für einzelne Körper eine sehr hohe Temperatur erforderlich um sie so stark zu erhitzen, daß sie Lichtentwicklung geben; dies läßt sich am besten beim Quecksilber zeigen, indem Quecksilbersalze außer Cyanquecksilber nach Methode 1 (Docht von Platindrähten), 2 (H oder Gas und O) und 6 (Verflüchtigung in der Glasröhre), also in niedriger Temperatur untersucht, kein Spectrum zeigen, während sie nach Methode 7 (feste Elektroden) und 8 (flüssige Elektroden) behandelt, ein sehr helles Spectrum hervorbringen. Ferner beobachtet man dies beim Sauerstoff, Stickstoff und bei anderen Gasen, die erst durch die elektrische Entladung hinreichend heiß werden, um ein Spectrum zu geben.

Um zu untersuchen, ob vielleicht auch feste Körper Spectra erzeugen, liefs ich durch ein mit blauem Lichte durchsichtiges Goldblättchen oder durch Gold, das durch schwefelsaures Eisenoxydul in äußerst verdünnter Lösung gefällt war, weifses Licht hindurchgehen, konnte aber weder helle noch dunkle Linien bei beiden Versuchen entdecken.

Berlin, Februar 1864.

# VIII. *Kleine Versuche über elektrische Erscheinungen; von F. C. Henrici.*

(Fortsetzung von Bd. 117, S. 188.)')

## III. Elektrische Wirkungen der Bewegung von Metaldrähten in Flüssigkeiten.

Schon seit langer Zeit ist die stromverstärkende Wirkung bekannt, welche eintritt, wenn entweder galvanische Elektroden oder die eine galvanische Kette bildenden Metalle selbst innerhalb der Flüssigkeit, in der sie sich befinden, bewegt werden. Als Ursache dieser Bewegungswirkung hat man die dadurch veranlasste Vernichtung oder wenigstens Verminderung desjenigen Zustandes an den Oberflächen der bewegten Metalle angesehen, den man mit dem (höchst unglücklich gewählten) Ausdruck »Polarisation« zu bezeichnen pflegt. Hr. Wiedemann<sup>2)</sup> äußert sich bei der Besprechung der von ihm mitgetheilten Erfahrungen namentlich dahin, daß die Entfernung vorhandener fremdartiger Oberflächenschichten die fragliche Erscheinung genügend erkläre.

Ich habe mich längere Zeit mit Versuchen dieser Art, welche viel Vorsicht, Geduld und Zeit in Anspruch nehmen, beschäftigt und möchte mir daher erlauben, die wesentlichen Ergebnisse derselben im Folgenden mitzutheilen.

Zunächst habe ich diese Bewegungsversuche nicht mit Elektroden, sondern mit je zwei gleichartigen in eine Flüssigkeit eingesenkten Metallen ausgeführt. Alle dazu benutzten Metalle wurden in Drahtform (von 1<sup>mm</sup> Dicke und et-

### 1) Sinnstörende Druckfehler im Vorigen:

S. 176 Z. 21 lies: Eisenoxydul.

S. 179 Z. 11 lies: keine Störung der Wasserzersetzung.

S. 187 Z. 26 lies: in der Beschaffenheit.

### 2) S. dessen Lehre vom Galvanismus Bd. I, S. 546.

was darüber) angewandt. Um eine kräftige Bewegung des einen der beiden Drähte zu erhalten, wurde derselbe in die Hülse eines Messingdrahtes geschoben, welcher die senkrechte Axe einer kleinen Doppelrolle bildete, die durch Seidenfäden (vermittelt der Hand und eines kleinen Gegengewichts) leicht in rasche hin- und hergehende Drehung versetzt werden konnte, wobei der mitgedrehte Draht innerhalb der Flüssigkeit etwa die Oberfläche eines sehr dünnen Kegels beschrieb, während von dem andern unbeweglich eingesenkten Drahte jede Bewegung der Flüssigkeit durch eine vorgesetzte Glasplatte abgehalten wurde, eine Vorsicht übrigens, welche sich kaum erforderlich zeigte, da die beiden Drähte etwa 5 Cm. von einander entfernt waren. An der drehbaren Axe schleifte ein mit dem einen Ende des Galvanometerdrahts verbundener federnder Messingdraht, während der unbewegliche Draht mit dem andern Drahtende des Galvanometers verbunden war. Die ganze Leitung war hinreichend isolirt und die Flüssigkeit befand sich in einem verkürzten Becherglase.

Durch viele vorläufige Versuche überzeugte ich mich, daß befriedigende Erfolge nur dadurch erreicht werden konnten, daß nach Einsenkung der beiden sorgfältig gereinigten Drähte in die Flüssigkeit die Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt und darauf das Ganze (zur Entfernung der aus den verschiedenen Berührungen etwa entspringenden thermoelektrischen Wirkungen, der Wirkung eines etwaigen geringen Mangels an Homogenität der beiden Drähte usw.) eine Zeitlang in Ruhe gelassen wurde. Wenn dann die Galvanometernadel zu völliger Ruhe gekommen war (wenn auch bei geringer Abweichung vom Nullpunkt), so wurde die drehende Bewegung ausgeführt und der Erfolg beobachtet, dieses auch einige Male wiederholt. Hierauf wurden beide Drähte, ohne sonst etwas mit ihnen vorzunehmen, umgewechselt und dann nach einiger Ruhe der bisher unbewegte Draht in Drehung versetzt und der Erfolg wieder beobachtet. Von den so erhaltenen Zah-

len wurde eine mittlere genommen. Diese Zahlen können der Natur der Sache nach auf besondere Genauigkeit keinen Anspruch machen; es kam wesentlich darauf an, die Richtung und die ungefähre Gröfse der Ablenkungen zu ermitteln.

Da es mir zu besserer Beurtheilung der auftretenden Erscheinungen nöthig schien, zugleich das elektrische Verhalten der benutzten Drähte bei deren Berührung mit den angewandten Flüssigkeiten zu ermitteln, so habe ich darüber besondere Versuchsreihen ausgeführt, deren Ergebnisse ich den durch die Bewegungsversuche erhaltenen beifüge. Zu diesen Versuchen habe ich (wie früher) Ueberzüge einer höchst verdünnten alkoholischen Schellacklösung benutzt und den mit diesem Ueberzuge versehenen Draht erst eingesenkt, nachdem der freie Draht bereits eine Weile in der Flüssigkeit sich befunden hatte, um dadurch die Umstände denen bei den Bewegungsversuchen gleich zu machen. Da bei diesen Versuchen der unbewegte Draht durch die Bewegung des andern Drahts keine Aenderung seines elektrischen Zustandes erlitt, so konnte die beobachtete Stromwirkung nur durch eine solche Aenderung an dem letzten Draht, als Folge der Bewegung, verursacht seyn. Um diese Aenderung bemerklich zu machen, habe ich ihre aus den ersten beiden senkrechten Zahlenreihen abgeleiteten Beträge in der dritten Zahlenreihe beigefügt, welche also angiebt, wie viel diese Aenderung betragen haben mußte, um den beobachteten Erfolg herbeizuführen. Freilich sind die beiden Zahlenreihen nicht streng vergleichbar, weil die Umstände bei den beiderlei Versuchen einigermassen verschieden waren. Dessenungeachtet werden sie die Beurtheilung der erhaltenen Zahlenangaben erleichtern.

Die erste Versuchsreihe wurde mit destillirtem Wasser ausgeführt und ergab folgendes:

Stromung in dem geschlossenen Kreise von Folge haben welche bei den oxydablen Metallen größer als bei den edlen Metallen seyn muß, weil bei jenen die Ausziehung zum Sauerstoff der Flüssigkeitselemente die größere ist, die bei

## Versuchsreihe I; destillirtes Wasser

	Elektricität des unbewegten Drahts	elektrische Erre- gung	elektr. Aenderung am bewegten Draht
Platin	+ $\frac{1}{4}^0$	+ 1 <sup>0</sup>	— $\frac{1}{4}^0$
Gold (Dukatengold)	+ $\frac{1}{4}$	+ 1	— $\frac{1}{4}$
Silber (v. fein. Thlrn.)	+ $\frac{1}{2}$	+ 2	— $\frac{1}{2}$
Kupfer (galv. reducirt)	+ 2	+ 5	— 2
Messing	+ 10	+ 10	— 10
Neusilber	+ 11	+ 10	— 11
Eisen	+ 20	+ 20	— 20
Zinn (engl.)	+ 1	+ 3	— 1
Aluminium	— 2	+ 27	+ 2
Zink (schles.)	— 20	+ 20	+ 20.

Bei dieser Versuchsreihe fällt nun zuerst die überwiegende Wirkung bei den oxydablen Metallen in die Augen, woraus eine nahe Beziehung der fraglichen Wirkung zu der Oxydabilität der Metalle sich ergibt. Alle angeführten Metalle zeigen bei der Berührung mit destillirtem Wasser eine *positiv* elektrische Erregung, welche durch die Bewegung mehr und weniger vermindert und in Folge dessen an dem unbewegten Draht wirksam wurde. Die Bewegung wird nun eine zwiefache Wirkung gehabt haben. Zuerst ist wohl nicht zu bezweifeln, dass bei der Berührung eines Metalls mit einer Flüssigkeit die Theilchen der letzteren, welche der metallischen Oberfläche am nächsten sind, vermöge der zwischen beiden vorhandenen Anziehung eine Aenderung ihrer relativen Lage erleiden; es wird eine Verdichtung derselben und wahrscheinlich auch eine Richtung der Sauerstoffatome gegen die Metallfläche erfolgen. Dieser Zustand wird an dem bewegten Draht durch die Bewegung desselben jedenfalls aufgehoben und diese Aenderung muss, da sie an dem ruhenden Drahte nicht eintritt, eine elektrische Strömung in dem geschlossenen Kreise zur Folge haben, welche bei den oxydablen Metallen gröfser als bei den edlen Metallen seyn muss, weil bei jenen die Anziehung zum Sauerstoff der Flüssigkeitsatome die gröfsere ist, die dar-



aus entspringende Wirkung also auch größer seyn muß und damit auch der Erfolg einer Störung derselben. Wenn nun weiter, was bei den oxydablen Metallen nicht zu bezweifeln ist, durch die Berührung mit destillirtem Wasser ein leichter Oxydanflug an denselben gebildet, dieser aber an dem bewegten Draht durch die Bewegung mehr und weniger wieder entfernt wird, so muß, da ein solcher Oxydanflug auf das reine Metall immer positiv erregend wirkt, dessen Entfernung die in Rede stehende elektrische Wirkung der Bewegung jedenfalls noch anscheinlich verstärken.

Die beiden ersten senkrechten Zahlenreihen zeigen nun mit alleiniger Ausnahme der zwei letzten Zahlen, gleiche Vorzeichen, woraus folgt, daß, mit Ausnahme dieser beiden Fälle, die beobachteten Stromrichtungen den elektrischen Zuständen an den unbewegten Drähten entsprechen. Vergleicht man die Zahlen der zweiten Reihe mit denen der dritten, so sind diese letzteren zum Theil kleiner als die ersteren, zum Theil ihnen gleich, woraus man wird schließen dürfen, daß die Bewegung in den ersten Fällen nur eine Verminderung, in den letzten aber eine gänzliche Aufhebung des durch die Flüssigkeit bewirkten Oberflächenzustandes an dem bewegten Draht bewirkt habe, so daß in allen diesen Fällen die durch die Bewegung bewirkte Aenderung zur Erzeugung der beobachteten Ströme ausreichend erscheint. Beim Aluminium und besonders beim Zink ergibt sich dagegen aus den angegebenen Vorzeichen die auffallende Erscheinung, daß durch die Bewegung nicht eine Verminderung der bei vorhandener Ruhe an diesen Metallen sich entwickelnden elektrischen Wirkung, sondern vielmehr eine Verstärkung hat eintreten müssen; denn nur dadurch können die beobachteten Ablenkungen erklärt werden. Ich werde hierauf zurückkommen.

Eine zweite Reihe von Versuchen habe ich mit destillirtem mit einem Minimum von Schwefelsäure versetzten Wasser ausgeführt und folgendes erhalten:

**Versuchsreihe II; Wasser mit Minimum von Schwefelsäure.**

Metalle	Elektricität des unbewegten Drahts	elektrische Erregung	elektrische Aenderung am bewegten Draht.
Platin	+ 10	+ 30	— 10
Gold	?	+ 2	?
Silber	+ 3	+ 7	— 3
Kupfer	— 45	— 60	+ 45
Messing	— 10	— 30	+ 10
Neusilber	+ 30	+ 30	— 30
Eisen	— 90 +	— 90 +	+ 90 +
Zinn	— 50	— 90 +	+ 50
Aluminium	— 50	+ 60	+ 50
Zink	— 90 +	— 90 +	+ 90 +

Die edlen Metalle zeigen hier wieder eine positiv elektrische Erregung durch die Flüssigkeit und eine Verminderung derselben durch die Bewegung. Beim Kupfer, Messing, Eisen, Zinn und Zink zeigt sich bereits die negative Erregung in Folge der Berührung derselben mit dem durch die vorgehende Wasserzersetzung frei werdenden Wasserstoff; die Aenderung an dem bewegten Draht entspricht einer Verminderung dieser negativen Erregung, wodurch sie am ruhenden Draht ein Uebergewicht bekommt und dieser demgemäß die Stromrichtung entscheidet. Beim Neusilber ist die Erregung noch eine positive und ihrer Verminderung (Aufhebung) durch die Bewegung entspricht die beobachtete Stromrichtung. Beim Aluminium zeigt sich wieder wie vorhin eine Zunahme der positiven Erregung als Wirkung der Bewegung.

Zu einer dritten Versuchsreihe habe ich destillirtes mit einem Minimum von Salpetersäure versetztes Wasser benutzt.

- 1) In stärker gesäuertem Wasser (halb Säure) erhielt ich mit Neusilber die Zahlen — 50, — 90 +, + 50, den Umständen entsprechend. Vergl. Ann. Bd 117, S. 178.

## Versuchsreihe III. Wasser mit Minimum von Salpetersäure.

Metalle	Elektricität des unbewegten Drahts	elektrische Erregung	elektrische Aenderung am bewegten Draht.
Platin	+ 1°	+ 5°	— 1°
Gold	+ 1	+ 3½	— 1
Silber	+ 9	+ 8	— 9
Kupfer	— 45	— 60	+ 45
Messing	— 45	— 43	+ 45
Neusilber	— 45	— 27	+ 45
Eisen	— 90 +	+ 90 +	+ 90 +
Zinn	+ 90 +	— 90 +	— 90 +
Aluminium	— 25	+ 90 +	+ 25
Zink	— 90 +	— 90 +	+ 90 +.

Hervorzuheben ist hier als Folge der Bewegung die Verstärkung der positiven Erregung<sup>e</sup> beim Eisen und Aluminium und die Verstärkung der negativen Erregung beim Zinn.

Eine vierte Versuchsreihe wurde mit destillirtem mit einem Minimum von Salzsäure versetztem Wasser ausgeführt.

## Versuchsreihe IV. Wasser mit Minimum von Salzsäure.

Metalle	Elektricität des unbewegten Drahts	elektrische Erregung	elektrische Aenderung am bewegten Draht.
Silber	+ 3°	+ 14°	— 3°
Kupfer	+ 90 +	— 70	— 90 +
Messing	+ 90 +	— 60	— 90 +
Neusilber	+ 90 +	— 70	— 90 +
Eisen	— 90 +	+ 90 +	+ 90 +
Zinn	— 90 +	+ 90 +	+ 90 +
Aluminium	— 90 +	— 73	+ 90 +.

**Bemerkung:** Beim Zink ist die Wirkung den Umständen gemäß, aber allzu stark.

Hier ist als Folge der Bewegung hervorzuheben die Verstärkung der positiven Erregung beim Eisen und Zinn die Verstärkung der negativen Erregung beim Kupfer, Messing und Neusilber und die Vernichtung der negativen Er-

regung mit anscheinend überwiegender positiver Wirkung beim Aluminium, ich sage *anscheinend*, denn letztere kann aus der bezeichneten Zahl — 73 (der zweiten Zahlenreihe), da sie ein Mittel aus sehr abweichenden Beobachtungszahlen ist (Uebereinstimmung war nicht zu erreichen) nichtfüglich geschlossen werden.

Versuchsreihe V. Sehr concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron

Metall	Elektricität des unbewegten Drahts	elektrische Erregung	elektrische Erregung am bewegten Draht
Platin	+ $\frac{1}{4}^0$	+ 6 <sup>0</sup>	— $\frac{1}{4}^0$
Gold	+ $\frac{1}{4}$	+ 2	— $\frac{1}{4}$
Silber	+ 2	+ 7	— 2
Kupfer	+ 15	+ 23	— 15
Messing	+ 22	+ 27	— 22
Neusilber	+ 25	+ 20	— 25
Eisen	+ 2	+ 20	— 2
Zinn	— 55	— 90 +	+ 55
Aluminium	— 90 +	— 90 +	+ 90 +
Zink	+ 45	— 65	— 45.

Als besondere Folge der Bewegung ist hier nur die Verstärkung der negativen Erregung beim Zink und die Verminderung der negativen Erregung beim Aluminium hervorzuheben; die übrigen Zahlen bedürfen keiner Erörterung.

Beim Ueberblicken aller gewonnenen Ergebnisse zeigt sich nun, dafs für die grofse Mehrzahl derselben das zu Anfang erörterte Erklärungsprincip ausreicht, für eine kleine Minderzahl aber nicht zu genügen scheint. Um zunächst das Aluminium ins Auge zu fassen, so zeigt dasselbe in den beiden letzten Versuchsreihen ein normales Verhalten, nämlich eine durch die Bewegung erzeugte Vernichtung seiner in den bezüglichlichen beiden Flüssigkeiten (in Folge der darin bewirkten Wasserzersetzung) erlittenen negativen Erregung. In den drei ersten Versuchsreihen zeigt das Aluminium dagegen eine positive Erregung und eine Verstärkung derselben durch die Bewegung. Dürfte man nun annehmen, dafs

das Aluminium in den Flüssigkeiten dieser Versuchsreihen mit einem leichten ungelöst bleibenden Oxydanfluge sich bekleidet, daneben aber von dem dabei frei gewordenen Wasserstoff eine negative Erregung erlitten habe, während der Oxydanflug auf die von ihm bedeckte metallische Oberfläche überwiegend positiv erregend wirkte, so müßte allerdings der beobachtete Erfolg eingetreten seyn, indem die Entfernung des Wasserstoffs durch die Bewegung eine scheinbare Steigerung der Wirkung des Oxydanflugs zur Folge haben mußte.

In der dritten Versuchsreihe zeigte sich am Eisen eine positive Erregung durch die Flüssigkeit und eine Verstärkung derselben durch die Bewegung; die erste erklärt sich aus einem Oxydanflug, die letzte aus einer Entfernung von Wasserstoff von der Oberfläche.

In der vierten Versuchsreihe ergibt sich dieselbe Erklärung für Eisen und Zinn. Beim Kupfer zeigt die Verminderung der negativen Erregung durch die Flüssigkeit in Folge der Bewegung sich nicht ausreichend; durch die Bewegung ist noch eine neue negative Erregung hinzugekommen, welche (als die Verminderung einer entstandenen geringeren positiven Erregung aufgefaßt) auf die Entfernung eines leichten Oxydanflugs durch die Bewegung hinweist. Eben dieses thut die Verstärkung der negativen Erregung des Zinks durch die Bewegung in der fünften Versuchsreihe.

Alle im Vorigen versuchten Erklärungen bieten sich für die in den verschiedenen Versuchsreihen vorhandenen Umstände so sehr von selbst dar, daß sie erheblichen Einwänden kaum ausgesetzt seyn dürften. Damit ist jedoch allerdings nicht bewiesen, daß in den ausgeführten Versuchen die Reibung zwischen den Metallen und Flüssigkeiten elektrisch ganz wirkungslos gewesen sey; ich muß dieses vielmehr schon deshalb für unwahrscheinlich halten, da ich selbst bei der Reibung heterogener Flüssigkeiten schwache elektrische Wirkungen erkannt zu haben glaube<sup>1)</sup>. Ich habe nun versucht, die fragliche Reibungswirkung dadurch

1) Diese Ann. Bd. 117 S. 184.

zu erkennen, daß ich zu den Bewegungsversuchen eine auf die benutzten Metalle chemisch nicht wirkende Flüssigkeit, einfach chromsaure Kalilösung nämlich, anwandte, habe damit aber überhaupt keine sichere Ablenkungen als unzweideutige Wirkungen der Bewegung erhalten: sie betrugen in den günstigsten Fällen nur Bruchtheile eines Grades (beim Eisen z. B.  $-\frac{1}{2}^{\circ}$ , beim Platin  $+\frac{1}{2}^{\circ}$ ). Diefs kann nun freilich davon herrühren, daß die Wirkung der Reibung und die anderweite Wirkung der Bewegung (Oxydation war jedoch ausgeschlossen) sich gegenseitig aufgehoben haben; es kann aber auch bloß von der großen Zähigkeit selbst der nicht concentrirten Flüssigkeit herrühren, welche sie zu solchen Versuchen wenig geeignet macht. Das aber ist aus diesen Versuchen mit Sicherheit zu schließen, daß die fragliche elektrische Reibungswirkung jedenfalls nur äußerst schwach seyn kann. Bei den Versuchen über die elektrische Contactwirkung der einfach chromsauren Kalilösung auf die Metalle ergab sich eine positive Erregung derselben mit Ablenkungen von beziehungsweise 5, 8, 4, 13, 6 Graden für Platin, Kupfer, Eisen, Aluminium und Zink.

Hinsichtlich der Wirkung der Bewegung auf den an Metallflächen haftenden Wasserstoff bemerke ich vorläufig, daß sie nicht bloß eine mechanische, sondern zugleich (wie sich später zeigen wird) eine chemische ist.

In einer zweiten Abtheilung meiner Versuche habe ich die elektrische Wirkung der Bewegung bei einigen einfachen galvanischen Ketten untersucht. Hierbei wurden je zwei Drähte von verschiedenen Metallen angewandt und diese nach einander in drehende Bewegung versetzt. Die notwendige Begrenzung der zu beobachtenden Ablenkungen auf mäßige Beträge liefs nur die Anwendung schwachwirkender Ketten zu. Die erhaltenen Beobachtungszahlen sind in folgender Tafel zusammengestellt:

Metalle	Flüssigkeiten	bewegt	Ablenkung		Änderung
			zu Anfang stehend	steigend auf	
Silber-Kupfer	Wasser mit Minimum von Schwefelsäure	Silber	13°	21°	8
" Messing	"	Kupfer	13	16	3
" Neusilber	"	Silber	22	31	9
" Neusilber	"	Messing	18	22	4
" Neusilber	"	Silber	13	24	11
" Neusilber	"	Neusilber	13	22	9
" Kupfer	"	Platin	49	67	18
" Kupfer	"	Neusilber	50	68	18
" Kupfer	"	Platin	48	66	18
" Kupfer	"	Kupfer	62	62	19
" Kupfer	Wasser mit Minimum von Salpetersäure	Silber	28	90+	62+
" Messing	"	Kupfer	25	-20, +50	5, +25
" Neusilber	"	Silber	24	90+	66+
" Neusilber	"	Messing	27	-20, +50	7, +23
" Neusilber	"	Silber	28	90+	62+
" Neusilber	Wasser mit Minimum von Salzsäure	Neusilber	28	-24	4
" Neusilber	"	Silber	19	65	48
" Messing	"	Kupfer	24	24	5
" Neusilber	"	Silber	22	60	38
" Neusilber	"	Messing	20	32	12
" Neusilber	"	Silber	22	75	53
" Neusilber	"	Neusilber	22	29	7
" Neusilber	"	Platin	22	30	10
" Neusilber	"	Silber	22	-18	4

Die Ablenkungen wurden als stehende aufgezeichnet, sobald die Galvanometernadel in den einzelnen Versuchen einigermaßen zur Ruhe gekommen war.

In der überwiegenden Mehrzahl der vorliegenden Fälle zeigt sich wieder die bedeutende Verstärkung, welche die vorhandenen elektrischen Ströme durch die Bewegung des mit Wasserstoff beladenen negativen Metalls erlitten haben, wogegen die Bewegung des positiven Metalls nur eine geringe Verstärkung hervorbrachte, was aus der zunehmenden Oxydation desselben sich ungezwungen erklärt. Anomal erscheinen in den beiden letzten Versuchsreihen die rückgängigen Bewegungen der Galvanometernadel bei der Bewegung des positiveren Metalls. Diese Rückgänge lassen vermuthen, daß in den fraglichen Fällen neben der galvanischen eine chemische Oxydation des positiven Metalls und damit eine geringe Ausscheidung von Wasserstoff an demselben stattgefunden habe, durch dessen Entfernung (in Folge der Bewegung) in diesem Falle eine Stromverminderung eintreten mußte, da derselbe durch seine Berührung mit dem positiven Metall stromstärkend wirkte. Beim Kupfer und Messing trat nachher die normale Stromverstärkung als Folge der Bewegung ein, was beim Silber und Neusilber nicht geschah, deren Oxydhülle demnach durch die Bewegung nicht merklich verändert seyn wird.

Der Vollständigkeit wegen habe ich auch einige Versuche über die Aenderung der durch den Strom einer schwachen Daniell'schen Kette an zwei Platindrähten erzeugten Polarisation durch drehende Bewegung derselben ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tafel enthalten:

Kupfer - Zink	100
Zinn - Zink	100
Zinn - Kupfer	100
Zinn - Silber	100
Zinn - Neusilber	100
Zinn - Messing	100
Zinn - Nickel	100
Kupfer - Silber	100
Kupfer - Neusilber	100
Zinn - Nickel	100
Zinn - Kupfer	100
Zinn - Silber	100



Flüssigkeit	bewegt Elektrode	Ablenkung		Aende- rung
		stehend	stirgend auf	
Wasser mit wenig Schwefelsäure	positive	12	14	2
"	negative	11	13	2
Wasser mit wenig Salpetersäure	positive	20	22	2
"	negative	20	34	14
Wasser mit wenig Salzsäure	positive	19	25	6
"	negative	15	37	22
Verdünnte Salzsäure	positive	17	25	8
"	negative	13	60	47
Schwefelsäure, Kalilösung, verdünnt	positive	15	75	60
"	negative	15	35	20
"	beide	13	82	69
Kochsalzlösung	positive	14	26	12
"	negative	14	20	6
"	beide	12	31	19

Ich bemerke zunächst, daß in allen vorliegenden Fällen die Polarisation der Platinelektroden eine *unvollständige* war, wonach also die Ergebnisse mit denen früherer Beobachter<sup>1)</sup>, welche bei ihren Untersuchungen meistens vollständige Polarisationen benutzten, nicht geradezu verglichen werden können.

Von den geringfügigen Wirkungen der Bewegung in der ersten Versuchsreihe abgesehen, zeigt sich in den drei folgenden Versuchsreihen, übereinstimmend mit den sonstigen bekannten Erfahrungen ein erhebliches Uebergewicht in der Verminderung der Polarisation bei der Bewegung der negativen Elektrode, also in Folge der Entfernung des an derselben elektrisch ausgeschiedenen Wasserstoffs. Das umgekehrte Verhältniß in den beiden letzten Versuchsreihen vorläufig bei Seite gesetzt, fragt sich nun, warum durch die Bewegung der positiven Elektrode nicht eine gleiche Aenderung wie durch die Bewegung der negativen bewirkt seyn möge? In einer ursprünglichen Ungleichheit der Polarisation an beiden Elektroden kann der Grund dieser Verschiedenheit nicht liegen, da Poggendorff, Lenz, und Saveljev, Svanberg und Beetz (Ann. 78, 35) die vollständige Polarisation an Platinelektroden nahe gleich stark

1) Vergl. u. A. Beetz, diese Ann. Bd. 79, S. 100; dabei auch einige Versuche mit unvollständiger Polarisation.

gefunden haben, was bei einer unvollständigen Polarisation nicht anders seyn sollte. Eine Ungleichheit in anderer Beziehung ist jedoch an Platinelektroden jedenfalls vorhanden, nämlich in der Verdichtung der ausgeschiedenen Gase an denselben; während diese für den Sauerstoff sehr bedeutend ist (wie aus Döbereiner's Versuchen bekannt ist) scheint sie für den Wasserstoff verhältnißmäßig nicht bedeutend zu seyn, worüber jedoch messende Versuche noch zu fehlen scheinen. Diesem Verhalten gemäß wird der an der negativen Elektrode ausgeschiedene Wasserstoff durch eine Bewegung dieser Elektrode sich leichter von ihr entfernen lassen und in der sie umgebenden Flüssigkeit verbreiten, als dieses mit dem Sauerstoff an der positiven Elektrode geschieht. Es kommen hier aber noch zwei andere Umstände von Bedeutung in Betracht. Zuerst ist durch die Versuche von Beetz (Ann. 74, 381) ermittelt worden, daß die stromerhaltende Wirkung des freien atmosphärischen Sauerstoffs auf galvanische Ketten der älteren Einrichtung von dessen fortwährender Vereinigung mit dem am negativen Metall ausgeschiedenen Wasserstoff, dessen ladende Wirkung dadurch vermindert wird, herrührt; sie bleibt aus, wenn dasselbe durch andere Mittel erreicht wird, wie bei den neueren constanten Ketten geschieht. In gleicher Weise muß auch der Wasserstoff an der negativen Elektrode einer Zersetzungszone durch den atmosphärischen Sauerstoff innerhalb der Flüssigkeit gebunden und im Verhältniß zu dieser Bindung unwirksam werden. Ich erkannte dieses sehr deutlich dadurch, daß ich einen reinen Platindraht 10' lang nach einander mit den Platinelektroden einer mit einer Daniell'schen Kette verbundenen Zersetzungszone in Berührung brachte und nach jeder solchen Berührung mit einem andern in gesäuertem Wasser befindlichen Platindraht durch das Galvanometer verband; nach der Berührung mit der Sauerstoffelektrode erhielt ich Ablenkungen von 15° und 16°, nach der Berührung mit der Wasserstoffelektrode 1° höchstens 2°, wonach der überwiegend

größte Theil des Wasserstoffs an der negativen Elektrode durch Bindung unwirksam geworden seyn muß.

Eben dasselbe scheint mir aus Versuchen zu folgen, welche ich schon vor langer Zeit (1848) in der Absicht ausgeführt habe, um die Polarisation von Platindrähten in schwefelsaurem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit der während des Siedens der Flüssigkeit erfolgenden zu zu vergleichen. Eine aufrecht befestigte 15 Cm. lange und 1,5 Cm. weite Glasröhre war mit einem Korkboden und drei durch diesen hindurchgehenden Platindrähten versehen und außen (unmittelbar über dem Korkboden) mit einer anschließenden 1,5 Cm. breiten Hülse von dünnem Messingblech umgeben, deren horizontal auslaufender Arm durch eine Weingeistflamme leicht bis zu einem lebhaften Sieden der Flüssigkeit in der Röhre erhitzt werden konnte. Von den Platindrähten dienten zwei als Elektroden; der dritte wurde gebraucht, um die Polarisation jeder Elektrode für sich zu ermitteln. Die Wasserstoffelektrode mit  $w$ , die Sauerstoffelektrode mit  $s$ , den neutralen Draht mit  $n$  bezeichnend, konnte ich nun, nachdem der Strom einer Daniell'schen Kette eine Zeit lang (5') auf  $w$  und  $s$  eingewirkt hatte, eine der drei Verbindungen  $ws$ ,  $wn$  und  $sn$  durch Lösung einer Commutatorfeder, ohne Zeitverlust mit dem Galvanometer (mit Ausschluss der Kette) verbinden und den Erfolg beobachten. Ich lasse nun einige der so erhaltenen Ergebnisse folgen; die Zahlen sind Galvanometergrade.

Temp. der Flüssigkeit

17° C. 100° C.

$ws$ ..	42	...	90	+	...	90	+	70
$wn$ ..	4	...	70	...	43	...	28	
$sn$ ..	39	...	66	...	28	...	16	

Aus diesen Zahlenreihen (deren zwei letzten mit einer schwächeren Kette erhalten wurden) ergibt sich für  $wn$  bei 17° C. dagegen ein entschiedenes Uebergewicht über  $sn$ , welches also mit der gänzlichen Abwesenheit freien Sauerstoffs in der siedenden Flüssigkeit zusammentrifft. Dafs

das elektrische Leitvermögen der Flüssigkeiten durch deren Erwärmung zunimmt, kommt hier in sofern nicht in Betracht als diese Aenderung auf alle zusammengehörigen Zahlen gleichmäÙig eingewirkt hat. Dasselbe gilt in Beziehung auf eine etwaige Abnahme der Polarisation bei der Siedwärme, welche ich übrigens nach den vorliegenden Zahlen nicht hoch anschlagen möchte. Es ist freilich auffallend, daß die starke Bewegung der siedenden Flüssigkeit an der Polarisation der Elektroden nicht zu erkennen ist; ich hatte in der That eine bemerkbare Verminderung derselben erwartet. Hierbei wirkt aber offenbar die beträchtliche Vergrößerung des Leitvermögens der Flüssigkeit in der Siedwärme bedeutend ein; aus zahlreichen nahe übereinstimmenden Versuchen erhielt ich als Mittel für  $w_s$  bei  $17^\circ \text{C.} = 33^\circ$ , bei  $100^\circ \text{C.} = 57^\circ$ , welche letzte Zahl mehr als eine Verdoppelung der Stromstärke bei  $100^\circ \text{C.}$  gegen die bei  $17^\circ \text{C.}$  stattfindende anzeigen dürfte. Neuerlich habe ich noch eine längere Reihe von Versuchen dieser Art bei gewöhnlicher Temperatur (etwa  $18^\circ \text{C.}$ ) ausgeführt, von denen ich einige Ergebnisse mitzutheilen mir erlaube, da sie ein anschauliches Bild von dem Vorgange in einer Zersetzungszone mit Platindrähten und schwefelsaurem Wasser geben, wenn der polarisierende Strom zu einer vollständigen Ladung nicht kräftig genug ist; bei 3' langer Wirkung desselben erhielt ich folgende Ablenkungen:

$w_s$  .. 67; 66; 63; 62; 64

$w_n$  .. 8; 12; 10; 12; 9

$sn$  .. 60; 52; 54; 54; 57.

In einer Lösung von schwefelsaurem Kali in der Zersetzungszone scheint eine kräftigere Polarisation der negativen Elektrode zu erfolgen; ich erhielt unter andern nach 3' langer Wirkung der Kette

$w_s$  .. 90 +; 90 +

$w_n$  .. 31; 31

$sn$  .. 58; 51.

In einer Aetzkallilösung dagegen ergaben die Verbindungen

der negativen Elektrode mit dem neutralen Draht nur geringe Ablenkungen, nämlich  $90^{\circ} +$ ;  $90^{\circ} +$ ;  $16^{\circ}$ ;  $17^{\circ}$ ;  $60^{\circ}$ ;  $60^{\circ}$ . Nach allen diesen Ergebnissen scheint es nun offenbar um so auffallender, daß durch eine Bewegung der negativen Elektrode in einer Zersetzungs-Zelle eine verhältnißmäßig so bedeutende Stromverstärkung, wie die Versuche sie herausstellen, bewirkt wird. Hierbei ist jedoch Folgendes zu bedenken. Zuerst läßt sich nicht annehmen, daß die Verbindung von *wn* mit dem Galvanometer die Polarisation der negativen Elektrode vollständig zur Erscheinung bringe, wenn auch der Wechsel in der Stellung der Commutatorfeder fast ohne Zeitverlust erfolgte; jedenfalls ist die Polarisation bei ununterbrochener Kettenwirkung ohne Vergleich intensiver, als die Ablenkungen durch *wn* erkennen lassen. Sodann wird durch die Bewegung der negativen Elektrode der an ihr haftende Wasserstoff mit dem in der Flüssigkeit gelösten atmosphärischen Sauerstoff in eine vielfach vermehrte Berührung gebracht und die chemische Vereinigung beider dadurch ausnehmend begünstigt, was eine verhältnißmäßige Verminderung der fraglichen Polarisation zur unmittelbaren Folge haben muß. Dieses geschieht aber nur durch Bewegungen, durch welche die Elektrode aus ihrer Lage verrückt wird; bloße Erschütterungen derselben, z. B. durch Berührung mit einer tönenden Stimmgabel, haben keinen merklichen Einfluss. Es versteht sich übrigens von selbst, daß die fragliche Absorption des Wasserstoffs durch den in der Flüssigkeit gelösten atmosphärischen Sauerstoff allen an einer Metallfläche haftenden Wasserstoff treffen und also auch in den Versuchen der ersten beiden Abtheilungen ihre volle Wirkung ausgeübt haben muß.

Der zweite Umstand von Bedeutung für die Polarisation der Elektroden betrifft die positive Elektrode. Aus den neueren Versuchen von Meidinger ist bekannt, daß

bei der elektrolytischen Wasserzersetzung mit getrennter Auffangung der Gase niemals eine der gewonnenen Wasserstoffmenge entsprechende Sauerstoffmenge erhalten wird, weil nämlich der Sauerstoff theilweise als Ozon ausgeschieden wird, welches sich zum Theil mit dem Wasser in der Zersetzungszelle zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet, zum Theil aber (wie der auftretende Ozongeruch beweist) als freies Ozon entweicht und als solches seine volle polarisierende Wirkung auf die Elektrode ausüben kann. Dieser Wirkung ist nun offenbar die kräftige Polarisation der positiven Elektrode, wie die Messungen sie ergeben haben, zuzuschreiben und es ist gar kein Grund vorhanden zu glauben, daß dieser Vorgang bei einer unvollständigen Polarisation ein anderer seyn sollte. Diese Ansicht findet eine Bestätigung in den mit großer Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen von Beetz über die elektromotorischen Kräfte der Gasketten<sup>1)</sup>, aus denen eine so geringe elektromoto-

1) Diesen Untersuchungen zufolge (Ann. 77, 493) muß die Gleichheit der vollständigen Polarisation des Platins durch elektrolytisch entbundenen Sauerstoff und Wasserstoff, überhaupt die große elektromotorische Kraft dieses Sauerstoffs, wesentlich dem Ozongehalt desselben zugeschrieben werden, da die elektromotorische Kraft des gemeinen Sauerstoffs mit Platin nur etwa  $\frac{1}{2}$  von der des Wasserstoffs beträgt. Wenn man die elektromotorische Kraft von H und O mit Pt, in der Bezeichnung von Beetz Pt, (H + O), in runder Zahl = 24, dann Pt, H = 20,5 und Pt, O = 3,5 setzt, so erhält man dagegen für die elektromotorische Kraft von Pt mit elektrolytisch entbundenem Sauerstoff, welchen ich mit Oz bezeichnen will, Pt, Oz = 20,5, weil sie Pt, H gleich ist. Die von Beetz für Pt, (H + Cl) gefundene Zahl 32 übertrifft Pt, (H + O) um  $\frac{1}{2}$ , was eine augenscheinliche Anomalie um so mehr darstellt, da in der Verbindung Pt, (O + Cl) der gemeine Sauerstoff O als das positive Element erscheint. Die elektromotorische Kraft Pt, (H + Oz) = 41 übertrifft dagegen die Kraft Pt, (H + Cl) um  $\frac{1}{2}$  und dieses erscheint daher als das normale Verhältniß. Wie man nun, was naturgemäß zu seyn scheint, das Chlorgas als den normalen Zustand dieses chemisch einfachen Körpers bei gewöhnlichen Temperaturen ansieht, so wird man durch das so eben Erörterte dahin geführt, das Ozon als den normalen Zustand des einfachen Sauerstoffs und den gemeinen Sauerstoff als eine Modification desselben anzusehen. Daß das Ozon kein zusammengesetzter Körper, namentlich keine Verbindung des gemeinen Sauerstoffs mit Chlor (was man noch am ehesten denken könnte) seyn kann, läßt sich daraus schließen, daß durch das Hinzutreten von Chlor zum gemeinen Sauerstoff die elektromotorische Kraft des letztern zwar wachsen würde, da Pt, (O + n. ClO) > Pt, O ist, aber doch niemals die Kraft Pt, Cl und also noch viel weniger die Kraft Pt, Oz erreichen könnte. Aber was kann denn hiernach der gemeine Sauerstoff seyn? Ist er Ozon

rische Kraft des gemeinen Sauerstoffs sich ergibt, daß sie überhaupt kaum in Betracht kommt. Die unbedeutende Wirkung einer Bewegung der positiven Elektrode innerhalb einer sie umgebenden Flüssigkeit giebt demnach zu erkennen, daß durch dieselbe das an dieser Elektrode ausgeschiedene Ozon nur in geringer Menge entfernt wird. Wir besitzen von Hrn. Beetz noch eine andere Reihe von Versuchen (Ann. 79, 105), deren Ergebniss diesen Erörterungen günstig ist. Es wurde nämlich die Polarisationsdauer an beiden Elektroden untersucht und es ergaben sich wenn die Verbindung von  $wn$  und  $zn$  (um der vorhin gebrauchten Zeichen mich zu bedienen) mit dem Galvanometer 0", 5" und 30" nach Ausschaltung der zweipaarigen Grove'schen Säule vollzogen wurde, folgende Ablenkungen:

	nach 0"	5"	30"
für die positive Elektrode	20 $\frac{3}{4}$	2 $\frac{1}{7}$	2
" " negative "	29	16 $\frac{1}{7}$	13

Hierbei fällt nun zunächst die rasche Abnahme der Polarisation an der positiven Elektrode auf, welche wohl nur einer raschen Absorption und Entweichung des Ozons zugeschrieben werden kann, wogegen die längere Dauer des beobachteten Polarisationsminimums von dem länger haltenden gemeinen Sauerstoff herrühren wird. Bei meinen Bewegungsversuchen mit ununterbrochen fortdauernder Wirkung des polarisirenden Stroms hat jenes rasche Entweichen des Ozons offenbar (wegen dessen steter Erneuerung) keine Wirkung ausüben können und die Bewegung der positiven Elektrode muß demnach nicht vermocht haben

in einem minder dichten Zustande oder ein zusammengesetzter Körper? Setzt man  $Pt, O = Pt, (Oz - n \cdot H) = 3,5$ , so kommt  $n = 0,8$  und  $Pt, O = Pt, (Oz - 0,8 H)$ ; hierauf ließe sich, wenn es nicht zu abentheuerlich erschiene, die Frage gründen, ob der gemeine Sauerstoff als ein Wasserstoffozonid angesehen werden könne? Tyndall (Ann. Bd. 116, S. 307) ist der Ansicht, daß das Ozon durch Zusammenpacken von Sauerstoffatomen gebildet werde, also ein Sauerstoff im Zustande einer eigenthümlichen Verdichtung seyn würde. Die elektromotorische Wirkung von Ozon und Sauerstoff mit Platin ist allerdings eine bloße Differenzwirkung, da beide das Platin positiv elektrisch machen, das Ozon überwiegend ( $Pt, Oz - Pt, O = 20,5 - 3,5 = 17$ ), und daß solche Differenzwirkungen durch bloße Dichtigkeitsunterschiede entstehen können, zeigt das Verhalten des Wasserstoffs in unzähligen Fällen.



das Ozon wirksam zu entfernen. Die verhältnißmäßig lange Dauer der Polarisation der negativen Elektrode läßt übrigens vermuthen, daß die Verdichtung des Sauerstoffs an einer reinen Platinfläche nicht so ganz unbedeutend seyn möge, und dasselbe muß ich aus allen meinen galvanischen Versuchen mit wasserstoffhaltigen Flüssigkeiten und Platin schliessen. Die bedeutende elektromotorische Wirkung bei der Berührung von Wasserstoff mit Platin (und anderen Metallen) erinnert lebhaft an die (wenn ich nicht irre) gelegentlich von Faraday ausgesprochene Vermuthung, daß der Wasserstoff, wenn man ihn zu einem festen Körper verdichten könnte, als ein Metall erscheinen würde.

Daß die verschiedene Löslichkeit des Wasserstoffs und Sauerstoffs in wässerigen Flüssigkeiten auf die hier in Rede stehenden Erscheinungen von erheblichem Einfluß seyn sollte, ist wohl nicht wahrscheinlich.

Die Wirkung der Bewegung der Elektroden in den beiden von mir versuchten salinischen Flüssigkeiten ist, wie bereits erwähnt, überwiegend bei der positiven Elektrode. Da in solchen Flüssigkeiten neben der Wasserzersetzung auch noch eine elektrolytische Zersetzung der gelösten Substanz erfolgt, die dadurch an den Elektroden frei werden den Stoffe aber kaum eine besondere Anziehung von denselben erleiden, vielmehr in vielen Fällen durch Reductionswirkungen usw. mehr und weniger elektromotorisch unwirksam werden, so läßt sich darüber nichts allgemein zutreffendes sagen und auch für die vorliegenden Fälle dürfte eine befriedigende Erklärung ihre Schwierigkeiten haben.

Um (der Vergleichung wegen) den Einfluß der Bewegung auf einen von zwei in einer wasserstoffhaltigen Flüssigkeit befindlichen Platindrähten zu untersuchen, füllte ich das Glas meines Bewegungsapparates mit schwach schwefelsaurem Wasser, brachte die beiden Platindrähte an ihre Stellen und hing, um in der Flüssigkeit eine Wasserstoffentbindung zu bewirken, in der Mitte zwischen beiden Drähten eine gereinigte Zinkscheibe hinein. Bei den mir zunächst vorgenommenen Drehungen des einen Drahts er-



schien dieser zu meiner grossen Ueberraschung als der *negative* und zwar traten kräftige Ablenkungen in diesem Sinne ein; freilich war dieses Verhalten nur vorübergehend und die Ablenkungen wandten sich bald auf die andere Seite, wo sie die Grösse von  $90^\circ +$  erreichten. Vielfache Versuche, welche ich unternahm, um einer etwaigen anfänglichen *positiven* Erregung des ruhenden Drahts auf die Spur zu kommen, liessen nichts der Art erkennen. Die fragliche Anomalie kann daher wohl nur darin ihren Grund haben, dass bei den anfänglichen Drehungen, durch welche die Flüssigkeit immer mehr und weniger mitbewegt wurde, durch diese Bewegung der an der Zinkscheibe nur in zarten Bläschen entwickelte Wasserstoff in der Flüssigkeit dieser Abtheilung rascher verbreitet wurde und also kräftiger auf den bewegten Draht einwirken konnte, während an dem ruhenden Drahte der anfangs jedenfalls nur in geringster Menge ankommende Wasserstoff von dem freien Sauerstoff der Flüssigkeit absorbirt und dadurch unwirksam wurde. Bei einer von Anfang an reichlichen Wasserzersetzung habe ich die Anomalie denn auch nicht wahrgenommen.

Ich hatte wiederholt bemerkt, dass schon eine unbedeutende Bewegung der Flüssigkeit zwischen beiden Elektroden (oder nicht polarisirten Drähten) die Galvanometernadel in Bewegung zu setzen vermochte. Um zu sehen, ob dieses auch dann geschehe, wenn die Elektroden von solcher Bewegung der Flüssigkeit nicht getroffen würden, versah ich diese mit Hüllen von Hollundermark; bei nun erfolgender kräftiger Bewegung der Flüssigkeit zeigte sich jedoch nichts, auch dann nicht, als beide Elektroden mit ihren Hüllen in rasche Drehung versetzt wurden; die Nadel blieb dabei völlig in Ruhe.

Göttingen, Ende April 1863.

IX. *Notiz über die Beschaffenheit der Sonne;*  
*von G. Magnus.*

W. Herschel hat bereits im Jahre 1795 die Ansicht aufgestellt <sup>1)</sup>, daß die Sonne aus einem dunkeln Kern bestehe, der umgeben ist von einer das Licht und die Wärme aus sendenden Atmosphäre oder Photosphäre. Zwischen dieser und dem Kern nimmt er noch eine das Licht reflectirende Atmosphäre an, welche durch diese reflectirende Eigenschaft die Beleuchtung des Kerns durch die Photosphäre hindert. Arago bemerkt bei Erläuterung <sup>2)</sup> dieser Hypothese, die er als die allgemein angenommene bezeichnet <sup>3)</sup>, daß die Photosphäre den äußeren Rand der Sonne bestimme, daß sie aber selbst, wie er aus den bei totalen Sonnenfinsternissen beobachteten Protuberanzen schließt, von einer durchscheinenden Atmosphäre umgeben sey. Herschel <sup>4)</sup> sagt, die Photosphäre sey weder tropfbar-, noch elastisch flüssig, sondern bestehe aus leuchtenden Nebeln. Nach unserer heutigen Kenntniß von der Licht- und Wärmestrahlung ist es schwierig anzunehmen, daß die Photosphäre, welche die Wärme der Sonne aussendet, nicht sollte den Kern, den sie umschließt, bis zum Glühen erhitzen haben. Die zwischen ihr und dem Kern angenommene reflectirende Atmosphäre kann wohl die Beleuchtung des letztern, nicht aber seine allmähliche Erwärmung hindern. Mit Recht sagt deshalb Kirchhoff <sup>5)</sup>, daß diese Hypothese, welche aufgestellt worden um die Sonnenflecken zu erklären, in solchem Grade höheren physikalischen Kenntnissen widerspreche, daß sie selbst dann verworfen werden müßte, wenn man nicht im Stande wäre, die Erscheinungen der Sonnenflecken auf eine andere Weise auch nur einigermaßen begreiflich zu machen.

Kirchhoff ist durch seine Untersuchungen des Sonnenspectrums zu der Annahme geführt worden, daß die Sonne aus einem festen oder tropfbarflüssigen Kern bestehe, der die höchste Glühhitze besitzt, und von einer

1) *Philos. Transact. for 1795, p. 46.*

2) *Astronomie II, S. 94.*

3) *Ebendaselbst S. 143.*

4) *Philos. Transact. for 1795, p. 71.*

5) *Denkschriften der Berliner Acad. d. Wiss. 1861, S. 85.*

durchsichtigen Atmosphäre von etwas niedrigerer Temperatur umgeben ist.

Aus der Wärme, welche von der Sonne ausgeht, hat man, soviel ich weiß, einen Schluss auf ihre Constitution bis jetzt nicht gemacht; es sey denn, daß man die Beobachtungen von Secchi <sup>1)</sup> über die geringere Wärme, welche von den Polen, als vom Aequator der Sonne, ausgestrahlt wird, hieher zählen will. Einige Versuche, die ich über Wärmestrahlung ausgeführt habe, gestatten, wie ich glaube, einen neuen Einblick in die Beschaffenheit dieses Himmelskörpers.

Beobachtet man die Wärme, welche von einer nicht leuchtenden Gasflamme ausgestrahlt wird, und bringt alsdann etwas Natron in dieselbe, wodurch sie, wie bekannt, stark leuchtend wird, so nimmt auch die Wärmestrahlung zu. Die Einrichtung des Versuches war der Art, daß stets eine bestimmte Stelle der Natronflamme mit derselben Stelle der nicht leuchtenden Flamme verglichen wurde, jedoch so, daß das Natron, welches in die Flamme gebracht wurde, nicht gegen die Thermosäule, die zur Beobachtung diente, strahlen konnte. Obgleich offenbar ein Theil der Wärme der Flamme dazu diente, das eingebrachte Natron und den Platinstreifen, auf dem es sich befand, im Glühen zu erhalten und in Dampf zu verwandeln, die Flamme also im Ganzen eine niedere Temperatur hatte, als zuvor, wo sie nicht leuchtete, so strahlte sie doch etwa ein Drittel mehr Wärme aus, als zuvor.

Ob das Natron als Dampf in der leuchtenden Flamme enthalten ist, oder ob einzelne fortgerissene Theile dieses Körpers die Leuchtkraft vermehren, mag dahingestellt bleiben, der Kürze wegen wähle ich die Bezeichnung Natron-dampf.

Wurde statt dieses Dampfes eine Scheibe von Platin in den zu untersuchenden Theil der Flamme gebracht, so war die Wärme, welche derselbe ausstrahlte, noch viel größer, als zuvor. Die Platinplatte entzog der Flamme offenbar noch mehr Wärme als das Natron, und doch strahlte sie mehr aus. Mit der angewandten Platte, welche einen Durchmesser von 55 Mllm. hatte, betrug die Ausstrahlung der Flamme nahe doppelt so viel, als wenn sie nicht leuchtend war. Ob die Platinplatte etwas dicker oder dünner

1) *Comptes rend.* XXXV, 606 et XXXVI, 659.

war brachte, vorausgesetzt, daß sie denselben Durchmesser behielt, keinen wesentlichen Unterschied hervor.

Wurde dagegen die Platte statt sie dicker zu machen mit kohlensaurem Natron überzogen, so nahm die Ausstrahlung von Neuem und zwar so bedeutend zu, daß sie um die Hälfte größer, als von der Platte war, auf der sich kein Na befand.

Noch mehr steigerte sich die Ausstrahlung, wenn außer dem mit Na überzogenen Platin noch Natrondampf dadurch in der Flamme entstand, daß Na auf einem Platinstreifen an einer tieferen Stelle, ähnlich wie oben erwähnt, in die Flamme eingebracht wurde, wobei jedoch dieses Natron nicht gegen die Säule strahlen konnte.

In der so ganz mit Natrondampf erfüllten Flamme strahlte das mit Na überzogene Platin nahe dreimal soviel Wärme als die nicht leuchtende Flamme aus.

Ähnlich wie Na verhielten sich Lithion und Strontiumsalze.

Diese Versuche zeigen, daß gasförmige Körper sehr viel weniger Wärme ausstrahlen, als feste oder tropfbarflüssige; daß also kaum angenommen werden kann, eine gasförmige oder dampfförmige Photosphäre sey der Sitz der Sonnenwärme. Sie zeigen ferner, was besonders auffallend ist, daß das glühende Natron bei gleicher Temperatur ein sehr viel größeres Ausstrahlungsvermögen für die Wärme besitzt, als Platin.

Außerdem zeigen sie, daß die Natrondämpfe oder Natrontheilchen nur wenig von der Wärme absorbiren, welche der feste oder tropfbarflüssige, glühende Körper ausstrahlt. Denn die Ausstrahlung des festen Körpers in der mit Natrondämpfen erfüllten Flamme, war zwar stets kleiner als die Summe der Ausstrahlung des festen Körpers allein und der Dämpfe allein, die in die nicht leuchtende Flamme gebracht wurden, aber sie war nur wenig kleiner als diese Summe.

Dieses Verhalten des glühenden Natrons im flüssigen und dampfförmigen Zustande bestätigt die von Kirchhoff aufgestellte Ansicht über die Beschaffenheit der Sonne in überraschender Weise.